

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Juni 2004 (03.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/046297 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: **C11D 17/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012621

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. November 2003 (12.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 54 313.5 21. November 2002 (21.11.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BARTHEL, Wolfgang**

[DE/DE]; Schlieperstrasse 23 a, 40764 Langenfeld (DE).
CANAVOIU-OPRITESCU, Ion [RO/DE]; Leverkusener
Strasse 18, 40591 Düsseldorf (DE). **REIMANN, Matthias**
[DE/DE]; Koblenzer Strasse 5, 40593 Düsseldorf (DE).
HOLDERBAUM, Thomas [DE/DE]; Holbeinstrasse 11,
40789 Monheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, DZ,
ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RU, SG, UA, US, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

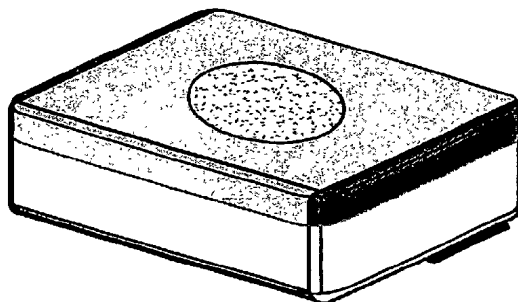
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING WASHING AND CLEANING AGENTS IN THE FORM OF FILLED MOULDED BODIES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG BEFÜLLTER WASCH- UND REINIGUNGSMITTELFORMKÖRPER



(57) Abstract: The invention relates to a series-production method for the rapid, clean and reliable production of filled moulded bodies. Said method comprises the following steps: a) a particulate premix is compressed to form a compressed part (base moulded body) comprising at least one cavity, b) at least one active ingredient is introduced into the cited cavity in a liquid, gelatinous, pasty or solid form, and c) the openings of the (filled) cavities are sealed with a film. According to the invention, a film tube or envelope is produced and placed around the filled tablet.

(57) Zusammenfassung: Ein grossserientaugliches Herstellverfahren für befüllte Formkörper, das die schnelle, saubere und sichere Herstellung befüllter Formkörper erlaubt, umfasst folgende Schritte: a) Ver-

pressen eines teilchenförmigen Vorgemischs zu einem verpressten Teil (Basisformkörper), der mindestens eine Kavität aufweist, b) Einfüllen einer oder mehrerer Aktivsubstanzen in flüssiger, gelförmiger, pastöser oder fester Form in die besagte(n) Kavität(en), c) Verschliessen der Öffnungen der (befüllten) Kavitäten mit einer Folie, wobei ein Folienschlauch oder -umschlag hergestellt wird, welcher um die befüllte Tablette gelegt wird.

WO 2004/046297 A1

„Verfahren zur Herstellung befüllter Wasch- und Reinigungsmittelformkörper“

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung befüllter und anschließend verschlossener Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper. Sie betrifft insbesondere ein Verfahren zur Herstellung befüllter Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, welche einen Basisformkörper mit einer Mulde umfassen, welche befüllt und verschlossen wird.

In letzter Zeit haben sich Angebotsformen für Wasch- oder Reinigungsmittel als vorteilhaft erwiesen, bei denen verschiedene Wirkstoffe in unterschiedlichen Bereichen lokalisiert sind. Ausgehend von der Zweischichttablette bzw. Mehrkammerbeuteln werden in der Literatur diverse Mischformen beschrieben, bei denen Tabletten mit anderen Körpern kombiniert werden, oder bei denen wasserlösliche oder –dispergierbare Verpackungen mit Tabletten und/oder anderen Zubereitungsformen befüllt werden. Ein gangbarer Weg liegt dabei in der Bereitstellung einer Hohlform (beispielsweise einer Tablette mit einer Mulde oder einem durchgehenden Loch, einem Tiefziehteil aus wasserlöslichem Material, einem Spritzgußteil aus wasserlöslichem Material usw.), welche befüllt und anschließend verschlossen wird, wobei bei Hohlformen aus Polymeren die Versiegelung eine herausragende Rolle spielt.

Bei der Großserienfertigung befüllter und verschlossener Hohlformen treten allerdings Probleme auf. So können die befüllten Hohlkörper nur schwer bewegt werden, ohne daß die Füllung anteilsweise austritt und auf den Rändern der Hohlform das Auftragen von Haftvermittlern oder die Haftung der verschließenden Folie erschwert. Zudem ist der Auftrag von Klebstoffen auf die Ränder der Form störanfällig, wenn die Füllung vor dem Klebstoffauftrag eindosiert wird, da die Füllung die Auftragswerkzeuge kontaminieren kann.

Formkörper, bei denen sowohl temperatur- als auch druckempfindliche Inhaltsstoffe in abgegrenzte Regionen eingebracht werden können, wobei die abgegrenzte Region hinsichtlich ihrer Größe in Bezug auf den Gesamtformkörper keinen Beschränkungen unterliegt und zudem eine optische Differenzierung zu herkömmlichen Zweischichttabletten erreicht wird, werden in der deutschen Patentanmeldung **DE 199 32 765 A1** (Henkel KGaA) offenbart. Diese Schrift offenbart auch ein Herstellungsverfahren für die befüllten Formkörper.

Bei der Großserienfertigung treten allerdings auch hier die eben beschriebenen Probleme auf. So können die befüllten Formkörper nur schwer bewegt werden, ohne daß die Füllung anteilsweise

auf die Tablettenoberseite austritt und dort das Auftragen von Haftvermittlern oder die Haftung der Folie erschwert. Zudem ist der Auftrag von Klebstoffen auf die Tablettenoberfläche störanfällig, wenn die Füllung vor dem Klebstoffauftrag eindosiert wird, da die Füllung die Auftragswerkzeuge kontaminieren kann. Ein weiteres Problem liegt im exakten Zuschnitt der Folie nach dem Aufkleben, da überstehende Foliensäume das optische Erscheinungsbild der Tablette beeinträchtigen.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein großserientaugliches Herstellungsverfahren für befüllte Hohl- bzw. Formkörper der eingangs geschilderten Art bereitzustellen, das frei von den genannten Nachteilen ist.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern durch

- a) Herstellung einer offenen Hohlform („Basisformkörper“), welche mindestens eine Kavität aufweist;
- b) Einfüllen einer oder mehrerer Aktivsubstanzen in flüssiger, gelförmiger, pastöser oder fester Form in die besagte(n) Kavität(en),
- c) Verschließen der Öffnungen der (befüllten) Kavitäten mit einer Folie,

bei dem ein Folienschlauch oder -umschlag hergestellt wird, welcher um die befüllte Tablette gelegt wird.

Erfindungsgemäß wird zunächst ein befüllbarer Körper hergestellt. Dieser wird anschließend befüllt und verschlossen. Die Herstellung des befüllbaren Körpers kann vorzugsweise aus Materialien erfolgen, welche im Wasch- bzw. Reinigungsprozeß eine Funktion erfüllen, wobei die Tablettierung von Aktivsubstanzgemischen eine herausragende Rolle einnimmt. Eine größere Formvariabilität kann allerdings daraus resultieren, Materialien einzusetzen, welche im Wasch- oder Reinigungsprozeß keine spezifische Funktion erfüllen. Hierbei haben wasserlösliche oder – dispergierbare Polymere eine herausragende Bedeutung. Der Nachteil, daß zusätzlicher „Ballast“ eingesetzt wird, wird durch den Vorteil der größeren Variabilität in Form und möglichen Inhaltsstoffen sowie durch einen hohen ästhetischen Anspruch kompensiert.

Bevorzugte Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens sind daher dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der offenen Hohlform in Schritt a) das Verpressen eines teilchenförmigen Vorgemischs zu einem verpreßten Teil (Basisformkörper), der mindestens eine Kavität aufweist, umfaßt.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform sind erfindungsgemäße Verfahren, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Herstellung der offenen Hohlform in Schritt a) durch Tiefziehen

und/oder Gießen und/oder Spritzgießen und/oder Blasformen eines wasserlöslichen oder – dispergierbaren Polymers oder Polymergemisches erfolgt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Herstellung der offenen Hohlform in Schritt a) durch Gießen einer Dispersion von Feststoffteilchen in einem Dispersionsmittel. Diese Dispersion weist vorzugsweise, bezogen auf ihr Gesamtgewicht,

- i) 10 bis 65 Gew.-% Dispersionsmittel und
- ii) 30 bis 90 Gew.-% dispergierte Stoffe

auf.

Als Dispersion wird in dieser Anmeldung ein System aus mehreren Phasen bezeichnet von denen eine kontinuierlich (Dispersionsmittel) und mindestens eine weitere fein verteilt ist (dispergierte Stoffe).

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie das Dispersionsmittel in Mengen oberhalb 11 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb 13 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb 15 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt oberhalb 17 Gew.-% und insbesondere oberhalb 19 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, enthalten. Realisierbar und ebenfalls bevorzugt sind weiterhin erfindungsgemäße Mittel, welche eine Dispersion mit einem Gewichtsanteil an Dispersionsmittel oberhalb 20 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb 21 Gew.-% und insbesondere oberhalb 22 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, aufweisen. Der maximale Gehalt bevorzugter erfindungsgemäßer Dispersionen an Dispersionsmittel beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion vorzugsweise weniger als 63 Gew.-%, bevorzugt weniger als 57 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 52 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt weniger als 47 Gew.-% und insbesondere weniger als 37 Gew.-%. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden insbesondere solche Wasch- oder Reinigungsmittel bevorzugt, welche bezogen auf ihr Gesamtgewicht, Dispersionsmittel in Mengen von 12 bis 62 Gew.-%, vorzugsweise von 17 bis 49 Gew.-% und insbesondere von 23 bis 38 Gew.-% enthalten.

Bevorzugt werden Dispersionen mit einer Dichte oberhalb $1,040 \text{ g/cm}^3$ eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden erfindungsgemäße Dispersionen mit einer Dichte zwischen $1,040$ und $1,670 \text{ g/cm}^3$, bevorzugt zwischen $1,120$ und $1,610 \text{ g/cm}^3$, besonders bevorzugt zwischen $1,210$ und $1,570 \text{ g/cm}^3$, ganz besonders bevorzugt zwischen $1,290$ und $1,510 \text{ g/cm}^3$, und insbesondere zwischen $1,340$ und $1,480 \text{ g/cm}^3$. Die Angaben zur Dichte beziehen sich jeweils auf die Dichten der Dispersionen bei 20°C .

Die eingesetzten Dispersionsmittel sind vorzugsweise wasserlöslich oder wasserdispergierbar. Die Löslichkeit dieser Dispersionsmittel beträgt dabei bei 25°C vorzugsweise mehr als 200 g/l ,

bevorzugt mehr als 300 g/l, besonders bevorzugt mehr als 400 g/l, ganz besonders bevorzugt zwischen 430 und 620 g/l und insbesondere zwischen 470 und 580 g/l.

Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Dispersionen zeichnen sich dabei dadurch aus, daß sie sich in Wasser (40°C) in weniger als 12 Minuten, vorzugsweise weniger als 10 Minuten, bevorzugt in weniger als 9 Minuten, besonders bevorzugt in weniger als 8 Minuten und insbesondere in weniger als 7 Minuten auflösen. Zur Bestimmung der Löslichkeit werden 20 g der Dispersion in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine (Miele G 646 PLUS) eingebracht. Es wird der Hauptspülgang eines Standardspülprogramms (45°C) gestartet. Die Bestimmung der Löslichkeit erfolgt dabei durch die Messung der Leitfähigkeit, welche über einen Leitfähigkeitssensor aufgezeichnet wird. Der Lösevorgang ist bei Erreichen des Leitfähigkeitsmaximums beendet. Im Leitfähigkeitsdiagramm entspricht dieses Maximum einem Plateau. Die Leitfähigkeitsmessung beginnt mit dem Einsetzen der Umwälzpumpe im Hauptspülgang. Die eingesetzte Wassermenge beträgt 5 Liter.

Als Dispersionsmittel eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise die wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymere, insbesondere die wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren nichtionischen Polymere. Bei dem Dispersionsmittel kann es sich dabei sowohl um ein einzelnes Polymer als auch um Gemische verschiedener wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Polymere handeln. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht das Dispersionsmittel bzw. mindestens 50 Gew.-% des Polymergemischs aus wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren nichtionischen Polymeren aus der Gruppe der Polyvinylpyrrolidone, Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere, Celluloseether, Polyvinylalkohole, Polyalkylenglycole, insbesondere Polyethylenglycol und/oder Polypropylenglycol.

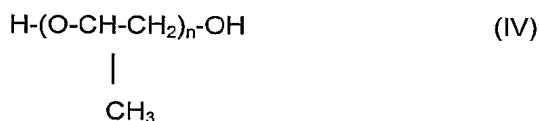
Als Polyalkylenglycole kommen insbesondere Polyethylenglycole und Polypropylenglycole in Betracht. Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel III



genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Ethylenglycol) und mehreren tausend annehmen kann. Für Polyethylenglycole existieren verschiedene Nomenklaturen, die zu Verwirrungen führen können. Technisch gebräuchlich ist die Angabe des mittleren relativen Molgewichts im Anschluß an die Angabe „PEG“, so daß „PEG 200“ ein Polyethylenglycol mit einer relativen Molmasse von ca. 190 bis ca. 210 charakterisiert. Für kosmetische Inhaltsstoffe wird eine andere Nomenklatur verwendet, in der das Kurzzeichen PEG mit einem Bindestrich versehen wird und direkt an den Bindestrich eine Zahl folgt, die der Zahl n in der oben genannten Formel VII entspricht. Nach

dieser Nomenklatur (sogenannte INCI-Nomenklatur, CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997) sind beispielsweise PEG-4, PEG-6, PEG-8, PEG-9, PEG-10, PEG-12, PEG-14 und PEG-16 einsetzbar. Kommerziell erhältlich sind Polyethylenglycole beispielsweise unter den Handelsnamen Carbowax[®] PEG 200 (Union Carbide), Emkapol[®] 200 (ICI Americas), Lipoxol[®] 200 MED (HÜLS America), Polyglycol[®] E-200 (Dow Chemical), Alkapol[®] PEG 300 (Rhône-Poulenc), Lutrol[®] E300 (BASF) sowie den entsprechenden Handelsnamen mit höheren Zahlen. Das mittlere relative Molekulargewicht mindestens eines der in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzten Dispersionsmittel, insbesondere mindestens einer der eingesetzten Poly(alkylen)glykole, beträgt vorzugsweise zwischen 200 und 36.000, bevorzugt zwischen 200 und 6000 und besonders bevorzugt zwischen 300 und 5000.

Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der allgemeinen Formel IV



genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Propylenglycol) und mehreren tausend annehmen kann. Technisch bedeutsam sind hier insbesondere Di-, Tri- und Tetrapropylenglycol, d.h. die Vertreter mit n=2, 3 und 4 in Formel IV.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten als Dispersionsmittel ein nichtionisches Polymer, vorzugsweise ein Poly(alkylen)glykol, bevorzugt ein Poly(ethylen)glykol und/oder ein Poly(propylen)glykol, wobei der Gewichtsanteil des Poly(ethylen)glykols am Gesamtgewicht aller Dispersionsmittel vorzugsweise zwischen 10 und 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 30 und 80 Gew.-% und insbesondere zwischen 50 und 70 Gew.-% beträgt. Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, bei denen das Dispersionsmittel zu mehr als 92 Gew.-%, vorzugsweise zu mehr als 94 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mehr als 96 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zu mehr als 98 Gew.-% und insbesondere zu 100 Gew.-% aus einem Poly(alkylen)glykol, vorzugsweise Poly(ethylen)glykol und/oder Poly(propylen)glykol besteht, insbesondere jedoch Poly(ethylen)glykol besteht. Dispersionsmittel, welche neben Poly(ethylen)glykol auch Poly(propylen)glykol enthalten, weisen vorzugsweise ein Verhältnis der Gewichtsanteile von Poly(ethylen)glykol zu Poly(propylen)glykol zwischen 40:1 und 1:2, vorzugsweise zwischen 20:1 und 1:1, besonders bevorzugt zwischen 10:1 und 1,5:1 und insbesondere zwischen 7:1 und 2:1 auf.

Weitere bevorzugte Dispersionsmittel sind die nichtionischen Tenside, welche sowohl allein, besonders bevorzugt jedoch in Kombination mit einem nichtionischen Polymer eingesetzt werden. Eine ausführliche Beschreibung der einsetzbaren nichtionischen Tenside findet sich weiter unten in der Beschreibung. Auf diese Ausführung wird zur Vermeidung von Wiederholungen an dieser Stelle verwiesen.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten als Dispersionsmittel mindestens ein nichtionisches Tensid, vorzugsweise mindestens ein endgruppenverschlossenes Poly(oxyalkyliertes) Niotensid umfaßt, wobei der Gewichtsanteil des nichtionischen Tensides am Gesamtgewicht aller Dispersionsmittel vorzugsweise zwischen 1 und 60 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 2 und 50 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 40 Gew.% beträgt. Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, bei denen das Gesamtgewicht des/der nichtionischen Tensid(e)s am Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen Mittels zwischen 0,5 und 40 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 30 Gew.-5%, besonders bevorzugt zwischen 2 und 25 und insbesondere zwischen 2,5 und 23 Gew.-% beträgt.

Bevorzugte erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Dispersionsmittel einen Schmelzpunkt oberhalb 25°C, vorzugsweise oberhalb 35°C und insbesondere oberhalb 40°C aufweist. So können derartige Mittel beispielsweise ein Dispersionsmittel mit einem Schmelzpunkt oberhalb 26°C, bzw. oberhalb 30°C, bzw. 35°C, bzw. oberhalb 42°C, bzw. oberhalb 50°C enthalten. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Dispersionsmitteln mit einem Schmelzpunkt oder Schmelzbereich zwischen 30 und 80°C, vorzugsweise zwischen 35 und 75°C, besonders bevorzugt zwischen 40 und 70°C und insbesondere zwischen 45 und 65 °C, wobei diese Dispersionsmittel, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Dispersionsmittel, einen Gewichtsanteil oberhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise oberhalb 40 Gew.-%, besonders bevorzugt oberhalb 70 Gew.% und insbesondere zwischen 80 und 100 Gew.-% aufweisen.

Bevorzugte erfindungsgemäße Mittel sind bei 20°C formstabil. Als formstabil gelten erfindungsgemäße Mittel, die eine Eigen-Formstabilität aufweisen, welche sie befähigt, unter üblichen Bedingungen der Herstellung, der Lagerung, des Transports und der Handhabung durch den Verbraucher eine nicht desintegrierende Raumform einzunehmen, wobei sich diese Raumform unter den genannten Bedingungen auch über längere Zeit, vorzugsweise 4 Wochen, besonders bevorzugt, 8 Wochen und insbesondere 32 Wochen, nicht verändert, das heißt unter den üblichen Bedingungen der Herstellung, der Lagerung, des Transports und der Handhabung

durch den Verbraucher in der durch die Herstellung bedingten räumlich-geometrischen Form verhardt, das heißt, nicht zerfließt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel mindestens ein Dispersionsmittel mit einen Schmelzpunkt unterhalb 15°C, vorzugsweise unterhalb 12°C und insbesondere unterhalb 8°C aufweist. Besonders bevorzugte Dispersionsmittel weisen einen Schmelzbereich zwischen 2 und 14°C, insbesondere zwischen 4 und 10°C auf.

Als dispergierte Stoffe eignen sich im Rahmen der vorliegenden Anmeldung alle bei Raumtemperatur festen wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen, insbesondere jedoch wasch- oder reinigungsaktive Substanzen aus der Gruppe der Gerüststoffe (Builder und Cobuilder), der wasch- oder reinigungsaktiven Polymere, der Bleichmittel, der Bleichaktivatoren, der Glaskorrosionsschutzmittel, der Silberschutzmittel und/oder der Enzyme.

Erfindungsgemäß bevorzugte Mittel sind dadurch gekennzeichnet, daß die dispergierten Stoffe, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, mindestens 20 Gew.%, vorzugsweise mindestens 30 Gew.%, besonders bevorzugt mindestens 40 Gew.-% und insbesondere mindestens 50 Gew.-% Gerüststoffe und/oder Bleichmittel und/oder Bleichaktivatoren und/oder wasch- oder reinigungsaktive Polymere und/oder Glaskorrosionsschutzmittel und/oder Silberschutzmittel und/oder Enzyme enthalten. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel bestehen zu mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 92 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 94 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 96 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zu mindestens 98 Gew.-% und am meisten bevorzugt zu mindestens 99,5 Gew.-% neben den oben genannten bevorzugten Dispersionsmitteln weiterhin ausschließlich aus Gerüststoffen und/oder Bleichmitteln und/oder Bleichaktivatoren und/oder wasch- oder reinigungsaktive Polymeren und/oder Glaskorrosionsschutzmitteln und/oder Silberschutzmitteln und/oder Enzymen.

Unabhängig von der Art der Herstellung der befüllbaren Körper werden im ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens offene Hohlformen hergestellt, welche mindestens eine Kavität aufweisen. Die erfindungsgemäßen offenen Hohlformen können dabei auch so ausgestaltet werden, daß sie mehrere Kavitäten aufweisen, welche nacheinander oder gleichzeitig mit derselben oder mit unterschiedlichen Aktivsubstanzen befüllt werden.

Nachstehend wird Verfahrensschritt a) anhand der bevorzugten Verfahrensvariante der Herstellung von Tabletten mit Kavitäten erläutert:

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das in Schritt a) zu Basisformkörpern verpreßte Vorgemisch bestimmten physikalischen Kriterien genügt. Bevorzugte Verfahren sind beispielsweise dadurch gekennzeichnet, daß das teilchenförmige Vorgemisch in Schritt a) ein Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l und insbesondere mindestens 700 g/l aufweist.

Auch die Partikelgröße des in Schritt a) verpreßten Vorgemischs genügt vorzugsweise bestimmten Kriterien: Verfahren, bei denen das teilchenförmige Vorgemisch in Schritt a) Teilchengrößen zwischen 100 und 2000 μm , vorzugsweise zwischen 200 und 1800 μm , besonders bevorzugt zwischen 400 und 1600 μm und insbesondere zwischen 600 und 1400 μm , aufweist, sind erfindungsgemäß bevorzugt. Eine weiter eingeeengte Partikelgröße in den zu verpressenden Vorgemischen kann zur Erlangung vorteilhafter Formkörpereigenschaften eingestellt werden. In bevorzugten Varianten für des erfindungsgemäßen Verfahrens weist das in Schritt a) verpreßte teilchenförmige Vorgemisch eine Teilchengrößenverteilung auf, bei der weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 7,5 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-% der Teilchen größer als 1600 μm oder kleiner als 200 μm sind. Hierbei sind engere Teilchengrößenverteilungen weiter bevorzugt. Besonders vorteilhafte Verfahrensvarianten sind dabei dadurch gekennzeichnet, daß das in Schritt a) verpreßte teilchenförmige Vorgemisch eine Teilchengrößenverteilung aufweist, bei der mehr als 30 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 40 Gew.-% und insbesondere mehr als 50 Gew.-% der Teilchen eine Teilchengröße zwischen 600 und 1000 μm aufweisen.

Bei der Durchführung des Verfahrensschritts a) ist das erfindungsgemäße Verfahren nicht darauf beschränkt, daß lediglich ein teilchenförmiges Vorgemisch zu einem Formkörper verpreßt wird. Vielmehr läßt sich der Verfahrensschritt a) auch dahingehend erweitern, daß man in an sich bekannter Weise mehrschichtige Formkörper herstellt, indem man zwei oder mehrere Vorgemische bereitet, die aufeinander verpreßt werden. Hierbei wird das zuerst eingefüllte Vorgemisch leicht vorverpreßt, um eine glatte und parallel zum Formkörperboden verlaufende Oberseite zu bekommen, und nach Einfüllen des zweiten Vorgemischs zum fertigen Formkörper endverpreßt. Bei drei- oder mehrschichtigen Formkörpern erfolgt nach jeder Vorgemisch-Zugabe eine weitere Vorverpressung, bevor nach Zugabe des letzten Vorgemischs der Formkörper endverpreßt wird. Vorzugsweise ist die vorstehend beschriebene Kavität im Basisformkörper ein Mulde, so daß bevorzugte Ausführungsformen des ersten erfindungsgemäßen Verfahrens dadurch gekennzeichnet sind, daß in Schritt a) mehrschichtige Formkörper, die eine Mulde aufweisen, in an sich bekannter Weise hergestellt werden, indem mehrere unterschiedliche teilchenförmige Vorgemische aufeinander gepreßt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper erfolgt in Schritt a) zunächst durch das trockene Vermischen der Bestandteile, die ganz oder teilweise vorgranuliert sein können, und anschließendes Informbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, wobei auf herkömmliche Verfahren zurückgegriffen werden kann. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper wird das Vorgemisch in einer sogenannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen.

Zunächst wird das Vorgemisch in die Matrize eingebracht, wobei die Füllmenge und damit das Gewicht und die Form des entstehenden Formkörpers durch die Stellung des unteren Stempels und die Form des Preßwerkzeugs bestimmt werden. Die gleichbleibende Dosierung auch bei hohen Formkörperdurchsätzen wird vorzugsweise über eine volumetrische Dosierung des Vorgemischs erreicht. Im weiteren Verlauf der Tablettierung berührt der Oberstempel das Vorgemisch und senkt sich weiter in Richtung des Unterstempels ab. Bei dieser Verdichtung werden die Partikel des Vorgemisches näher aneinander gedrückt, wobei das Hohlraumvolumen innerhalb der Füllung zwischen den Stempeln kontinuierlich abnimmt. Ab einer bestimmten Position des Oberstempels (und damit ab einem bestimmten Druck auf das Vorgemisch) beginnt die plastische Verformung, bei der die Partikel zusammenfließen und es zur Ausbildung des Formkörpers kommt. Je nach den physikalischen Eigenschaften des Vorgemisches wird auch ein Teil der Vorgemischpartikel zerdrückt und es kommt bei noch höheren Drücken zu einer Sinterung des Vorgemischs. Bei steigender Preßgeschwindigkeit, also hohen Durchsatzmengen, wird die Phase der elastischen Verformung immer weiter verkürzt, so daß die entstehenden Formkörper mehr oder minder große Hohlräume aufweisen können. Im letzten Schritt der Tablettierung wird der fertige Formkörper durch den Unterstempel aus der Matrize herausgedrückt und durch nachfolgende Transporteinrichtungen weg befördert. Zu diesem Zeitpunkt ist lediglich das Gewicht des Formkörpers endgültig festgelegt, da die Preßlinge aufgrund physikalischer Prozesse (Rückdehnung, kristallographische Effekte, Abkühlung etc.) ihre Form und Größe noch ändern können.

Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Einfach- oder Zweifachstempeln ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel zum Druckaufbau verwendet, auch der Unterstempel bewegt sich während des Preßvorgangs auf den Oberstempel zu, während der Oberstempel nach unten drückt. Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzentertablettenpressen verwendet, bei denen der oder die Stempel an einer Exzenter Scheibe befestigt sind, die ihrerseits an einer Achse mit einer bestimmten Umlaufgeschwindigkeit montiert ist. Die Bewegung dieser Preßstempel ist mit der Arbeitsweise eines üblichen Viertaktmotors vergleichbar. Die Verpressung kann mit je einem Ober- und

Unterstempel erfolgen, es können aber auch mehrere Stempel an einer Exzenterscheibe befestigt sein, wobei die Anzahl der Matrizenbohrungen entsprechend erweitert ist. Die Durchsätze von Exzenterpressen variieren je nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tabletten pro Stunde.

Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizentisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Handel erhältlich sind. Jeder Matrizen auf dem Matrizentisch ist ein Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matrizentisch und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienenartiger Kurvenbahnen während des Umlaufs in die Positionen für Befüllung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Befüllen, Verdichten, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzliche Niederdruckstücke, Niederzugschienen und Aushebebahnen unterstützt. Die Befüllung der Matrizen erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhreinrichtung, den sogenannten Füllschuh, der mit einem Vorratsbehälter für das Vorgemisch verbunden ist. Der Preßdruck auf das Vorgemisch ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeigehen der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Druckrollen geschieht.

Rundlaufpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei Füllschuhen versehen werden, wobei zur Herstellung einer Tablette nur noch ein Halbkreis durchlaufen werden muß. Zur Herstellung zwei- und mehrschichtiger Formkörper werden mehrere Füllschuhe hintereinander angeordnet, ohne daß die leicht angepreßte erste Schicht vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Mantel- und Punktabletten herstellbar, die einen zwiebelschalenartigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punktabletten die Oberseite des Kerns bzw. der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauftablettenpressen sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen ausrüstbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum Verpressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlauftablettenpressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

Bei der Tablettierung mit Rundläuferpressen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Tablettierung mit möglichst geringen Gewichtsschwankungen der Tablette durchzuführen. Auf diese Weise lassen sich auch die Härteschwankungen der Tablette reduzieren. Geringe Gewichtsschwankungen können auf folgende Weise erzielt werden:

- Verwendung von Kunststoffeinlagen mit geringen Dickentoleranzen
- Geringe Umdrehungszahl des Rotors
- Große Füllschuhe
- Abstimmung des Füllschuhflügeldrehzahl auf die Drehzahl des Rotors
- Füllschuh mit konstanter Pulverhöhe
- Entkopplung von Füllschuh und Pulvervorlage

Zur Verminderung von Stempelanbackungen bieten sich sämtliche aus der Technik bekannte Antihafbeschichtungen an. Besonders vorteilhaft sind Kunststoffbeschichtungen, Kunststoffeinlagen oder Kunststoffstempel. Auch drehende Stempel haben sich als vorteilhaft erwiesen, wobei nach Möglichkeit Ober- und Unterstempel drehbar ausgeführt sein sollten. Bei drehenden Stempeln kann auf eine Kunststoffeinlage in der Regel verzichtet werden. Hier sollten die Stempeloberflächen elektropoliert sein.

Es zeigte sich weiterhin, daß lange Preßzeiten vorteilhaft sind. Diese können mit Druckschienen, mehreren Druckrollen oder geringen Rotordrehzahlen eingestellt werden. Da die Härteschwankungen der Tablette durch die Schwankungen der Preßkräfte verursacht werden, sollten Systeme angewendet werden, die die Preßkraft begrenzen. Hier können elastische Stempel, pneumatische Kompensatoren oder federnde Elemente im Kraftweg eingesetzt werden. Auch kann die Druckrolle federnd ausgeführt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß die Verpressung in Schritt a) bei Preßdrücken von $0,01$ bis 50 kNcm^{-2} , vorzugsweise von $0,1$ bis 40 kNcm^{-2} und insbesondere von 1 bis 25 kNcm^{-2} erfolgt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den Firmen Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack Pharmatechnik GmbH, Worms, IMA Verpackungssysteme GmbH Viersen, KILIAN, Köln, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen AG, Berlin, sowie Romaco GmbH, Worms. Weitere Anbieter sind beispielsweise Dr. Herbert Pete, Wien (AU), Mapag Maschinenbau AG, Bern (CH), BWI Manesty, Liverpool (GB), I. Holand Ltd., Nottingham (GB), Courtoy N.V., Halle (BE/LU) sowie Mediopharm Kamnik (SI). Besonders geeignet ist beispielsweise die Hydraulische Doppeldruckpresse HPF 630 der Firma LAEIS, D. Tablettierwerkzeuge sind beispielsweise von den Firmen Adams Tablettierwerkzeuge, Dresden, Wilhelm Fett GmbH, Schwarzenbek, Klaus Hammer, Solingen, Herber % Söhne GmbH, Hamburg, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack, Pharmatechnik GmbH, Worms, Ritter Pharmatechnik GmbH, Hamburg, Romaco, GmbH, Worms und Notter Werkzeugbau, Tamm

erhältlich. Weitere Anbieter sind z.B. die Senss AG, Reinach (CH) und die Medicopharm, Kamnik (SI).

Die Kavität im in Schritt a) hergestellten Formkörper kann dabei unabhängig von der Wahl des Herstellverfahrens in Schritt a) jedwede Form aufweisen. Sie kann den Formkörper durchteilen, d.h. eine Öffnung an Ober- und Unterseite des Formkörpers aufweisen, sie kann aber auch eine nicht durch den gesamten Formkörper gehende Kavität sein, deren Öffnung nur an einer Formkörperseite sichtbar ist.

Die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper können jedwede geometrische Form annehmen, wobei insbesondere konkave, konvexe, bikonkave, bikonvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische, zylindersegmentartige, scheibenförmige, tetrahedrale, dodekahedrale, octahedrale, konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achteckig-prismatische sowie rhombohedrische Formen bevorzugt sind. Auch völlig irreguläre Grundflächen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Weisen die erfindungsgemäßen Formkörper Ecken und Kanten auf, so sind diese vorzugsweise abgerundet. Als zusätzliche optische Differenzierung ist eine Ausführungsform mit abgerundeten Ecken und abgeschrägten („angefassten“) Kanten bevorzugt.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper auch mehrphasig hergestellt werden. Aus Gründen der Verfahrensökonomie haben sich hier zweischichtige Formkörper besonders bewährt.

Auch die Form der Kavität kann in weiten Grenzen frei gewählt werden. Aus Gründen der Verfahrensökonomie haben sich durchgehende Löcher, deren Öffnungen an einander gegenüberliegenden Flächen der Formkörper liegen, und Mulden mit einer Öffnung an einer Formkörperseite bewährt. In bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern weist die Kavität die Form eines durchgehenden Loches auf, dessen Öffnungen sich an zwei gegenüberliegenden Formkörperflächen befinden. Die Form eines solchen durchgehenden Lochs kann frei gewählt werden, wobei Formkörper bevorzugt sind, in denen das durchgehende Loch kreisrunde, ellipsenförmige, dreieckige, rechteckige, quadratische, fünfeckige, sechseckige, siebeneckige oder achteckige Horizontalschnitte aufweist. Auch völlig irreguläre Lochformen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Wie auch bei den Formkörpern sind im Falle von eckigen Löchern solche mit abgerundeten Ecken und Kanten oder mit abgerundeten Ecken und angefassten Kanten bevorzugt.

Die vorstehend genannten geometrischen Realisierungsformen lassen sich beliebig miteinander kombinieren. So können Formkörper mit rechteckiger oder quadratischer Grundfläche und

kreisrunden Löchern ebenso hergestellt werden wie runde Formkörper mit achteckigen Löchern, wobei der Vielfalt der Kombinationsmöglichkeiten keine Grenzen gesetzt sind. Aus Gründen der Verfahrensökonomie und des ästhetischen Verbraucherempfindens sind Formkörper mit Loch besonders bevorzugt, bei denen die Formkörpergrundfläche und der Lochquerschnitt die gleiche geometrische Form haben, beispielsweise Formkörper mit quadratischer Grundfläche und zentral eingearbeitetem quadratischem Loch. Besonders bevorzugt sind hierbei Ringformkörper, d.h. kreisrunde Formkörper mit kreisrundem Loch.

Wenn das o.g. Prinzip des an zwei gegenüberliegenden Formkörperseiten offenen Lochs auf eine Öffnung reduziert wird, gelangt man zu Muldenformkörpern. Erfindungsgemäß hergestellte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen die Kavität die Form einer Mulde aufweist, sind ebenfalls bevorzugt. Wie bei den „Lochformkörpern“ können die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper auch bei dieser Ausführungsform jedwede geometrische Form annehmen, wobei insbesondere konkave, konvexe, bikonkave, bikonvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische, zylindersegmentartige, scheibenförmige, tetrahedrale, dodecahedrale, octahedrale, konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achteckig-prismatische sowie rhombohedrische Formen bevorzugt sind. Auch völlig irreguläre Grundflächen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Weist der Formkörper Ecken und Kanten auf, so sind diese vorzugsweise abgerundet. Als zusätzliche optische Differenzierung ist eine Ausführungsform mit abgerundeten Ecken und abgeschrägten („angefasten“) Kanten bevorzugt.

Auch die Form der Mulde kann frei gewählt werden, wobei Formkörper bevorzugt sind, in denen mindestens eine Mulde eine konkave, konvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische, zylindersegmentartige, scheibenförmige, tetrahedrale, dodecahedrale, octahedrale, konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achteckig-prismatische sowie rhombohedrische Form annehmen kann. Auch völlig irreguläre Muldenformen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Wie auch bei den Formkörpern sind Mulden mit abgerundeten Ecken und Kanten oder mit abgerundeten Ecken und angefasten Kanten bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Muldenformen wie sie in der deutschen Patentanmeldung **DE 198 22 973 A1** (Henkel KGaA) beschrieben sind, auf die hier ausdrücklich verwiesen wird.

Die Größe der Mulde oder des durchgehenden Loches im Vergleich zum gesamten Formkörper richtet sich nach dem gewünschten Verwendungszweck der Formkörper. Je nachdem, ob die Kavität mit weiterer Aktivsubstanz befüllt werden soll und ob eine geringere oder größere Menge an Aktivsubstanz enthalten sein soll, kann die Größe der Kavität variieren. Unabhängig vom Verwendungszweck sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen das

Volumenverhältnis von Formkörper zu Kavität 2:1 bis 100:1, vorzugsweise 3:1 bis 80:1, besonders bevorzugt 4:1 bis 50:1 und insbesondere 5:1 bis 30:1, beträgt. Das Volumenverhältnis errechnet sich dabei aus dem Volumen des erfindungsgemäßen fertigen Formkörpers, d.h. des Formkörpers, der die Kavität aufweist, die mit der Folie verschlossen ist und dem Volumen der Kavität. Die Differenz beider Volumina ergibt das Volumen des Formkörpers mit Kavität, bei dem die Kavität nicht mit Folie verschlossen ist. In anderen Worten: weist der Formkörper beispielsweise eine orthorhombische Form mit den Seitenlängen 2, 3 und 4 cm auf und besitzt eine Mulde mit einem Volumen von 2 cm^3 , so beträgt das Volumen dieses „Basisformkörpers“ 22 cm^3 . Das zur Berechnung des Verhältnisses benutzte Volumen beträgt 24 cm^3 , da die Mulde mit Folie verschlossen ist und dadurch nach außen ein orthorhombischer Formkörper ohne Mulde vorliegt. In diesem Beispiel liegt das Verhältnis der Volumina also bei 12:1. Bei Volumenverhältnissen Formkörper:Kavität unterhalb von 2:1, die erfindungsgemäß selbstverständlich auch realisierbar sind, kann die Instabilität der Wandungen ansteigen.

Ähnliche Aussagen lassen sich zu den Oberflächenanteilen machen, die der Formkörper mit der Kavität („Basisformkörper“) bzw. die Öffnungsfläche der Kavität an der Gesamtoberfläche des Formkörpers ausmachen. Hier sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen die Fläche der Öffnung(en) der Kavität(en) 1 bis 25 %, vorzugsweise 2 bis 20 %, besonders bevorzugt 3 bis 15 % und insbesondere 4 bis 10 % der Gesamtoberfläche des Formkörpers ausmacht. Die Gesamtoberfläche des Formkörpers entspricht hierbei wieder der Gesamtoberfläche des Formkörpers mit verschlossener Kavität, im obigen Beispiel also ungeachtet der Öffnungsfläche der Mulde 52 cm^2 . Die Öffnung(en) der Kavität weist/weisen bei einem solchen beispielhaften Formkörper in bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung also eine Fläche von $0,52$ bis 13 cm^2 , vorzugsweise von $1,04$ bis $10,4 \text{ cm}^2$, besonders bevorzugt $1,56$ bis $7,8 \text{ cm}^2$ und insbesondere $2,08$ bis $5,2 \text{ cm}^2$ auf.

In Schritt b) wird die Kavität mit Aktivsubstanz(en), Aktivsubstanzgemischen oder Aktivsubstanz-Zubereitungen befüllt. Sofern die Kavität mehr als eine Öffnung aufweist, ist es verfahrenstechnisch zweckmäßig, die zweite, dritte und eventuelle weitere Öffnungen zu verschließen, um auf diese Weise das Einfüllen technisch einfacher zu gestalten. Zwar ist es prinzipiell möglich, auch einen Ringformkörper erst zu befüllen, dann die obere Öffnung des Lochs zu verschließen, den Formkörper samt Füllung umzudrehen und auch das zweite Loch zu verschließen, doch erfordert dies mechanische Vorrichtungen, die das Herausfallen der Füllung verhindern. Weist also die Kavität des in Schritt a) hergestellten Formkörpers mehr als eine Öffnung auf, ist es bevorzugt, den optionalen Schritt b) – das Befüllen – erst nach (n-1)-maliger Durchführung des Schrittes c) durchzuführen, wenn die Zahl der Öffnungen n ist. Das Verschließen der letzten Öffnung entspricht dann der letztmaligen Durchführung des Verfahrensschrittes c), an die sich weitere Schritte anschließen können.

Die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper bestehen aus einem Basisformkörper, der eine oder mehrere Kavitäten aufweist, Folie(n), die diese Kavität(en) verschließt/verschließen sowie optional in der/den Kavität(en) enthaltenen Aktivsubstanz(en). Die Folienmaterialien und bevorzugte physikalische Parameter der Folien werden weiter unten beschrieben. Es folgt nun eine Beschreibung der Inhaltsstoffe des Basisformkörpers, die gleichzeitig Aktivsubstanzen, welche in der Kavität enthalten sind, sein können sowie eine Aufzählung bevorzugter physikalischer Parameter für Basisformkörper und Füllung der Kavität. Durch Inkorporation bestimmter Bestandteile kann einerseits die Löslichkeit der Füllung der Kavität gezielt beschleunigt werden, andererseits kann die Freisetzung bestimmter Inhaltsstoffe aus dieser Füllung zu Vorteilen im Wasch- bzw. Reinigungsprozeß führen. Inhaltsstoffe, die bevorzugt zumindest anteilig in der Kavität lokalisiert sind, sind beispielsweise die weiter unten beschriebenen Tenside, Enzyme, soil-release-Polymere, Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, optischen Aufheller Silberschutzmittel usw..

Der Basisformkörper besitzt in bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ein hohes spezifisches Gewicht. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der Basisformkörper eine Dichte oberhalb von 1000 kgdm^{-3} , vorzugsweise oberhalb von 1025 kgdm^{-3} , besonders bevorzugt oberhalb von 1050 kgdm^{-3} und insbesondere oberhalb von 1100 kgdm^{-3} aufweist, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Nachstehend wird Verfahrensschritt a) anhand der zweiten bevorzugten Verfahrensvariante der Herstellung der offenen Hohlform durch Tiefziehen und/oder Gießen und/oder Spritzgießen und/oder Blasformen eines wasserlöslichen oder -dispergierbaren Polymers oder Polymergemisches erläutert:

Die Herstellung von unbefüllten Hohlkörpern durch formgebende Verarbeitung erfolgt nach den in der kunststoffverarbeitenden Industrie üblichen Verfahren, wobei insbesondere die Folienherstellung und -weiterverarbeitung, das Blasformen und das Spritzgießen bevorzugt sind. Allen Verfahren ist gemeinsam, daß ein Kunststoffgranulat mit Hilfe eines Extruders aufgeschmolzen und formgebenden Werkzeugen zugeführt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die den Extruder verlassende Schmelze blasgeformt. Erfindungsgemäß geeignete Blasformverfahren umfassen Extrusionsblasen, Coextrusionsblasen, Spritz-Streckblasen und Tauchblasen. Die Wandstärken der Formkörper lassen sich mittels Blasformen bereichsweise unterschiedlich herstellen, indem man die Wandstärken des Vorformlings, vorzugsweise entlang seiner vertikalen Achse, entsprechend unterschiedlich dick, vorzugsweise durch Regulierung der Menge an

thermoplastischen Material, vorzugsweise mittels einer Stellspindel beim Ausbringen des Vorformlings aus der Extruderdüse, ausbildet.

Den pulver- oder flüssigkeitsgefüllten Festkörper kann man mit Bereichen unterschiedlichen äußeren Umfangs und gleichbleibender Wandstärke blasformen, indem man die Wandstärken des Vorformlings, vorzugsweise entlang seiner vertikalen Achse, entsprechend unterschiedlich dick, vorzugsweise durch Regulierung der Menge an thermoplastischen Material mittels einer Stellspindel beim Ausbringen des Vorformlings aus der Extruderdüse, ausbildet.

Auf diese Weise lassen sich unterschiedliche geometrische Ausgestaltungen des Formkörpers mit und ohne Kompartimente blasformen. In einem einzigen Arbeitszyklus lassen sich so Flaschen, Kugeln, Weihnachtsmänner, Osterhasen oder andere Figuren blasformen, die mit Mittel gefüllt werden können.

Besonders vorteilhaft ist, daß sich der Formkörper beim Blasformen in der Blasform prägen und/oder dekorieren lässt. Durch entsprechende Ausgestaltung der Blasform, lässt sich ein Motiv spiegelbildlich auf den Formkörper übertragen. Auf diese Weise lässt sich die Oberfläche des Formkörpers praktisch beliebig gestalten. Beispielsweise lassen sich so auf dem Formkörper Informationen, wie Eichstriche, Anwendungshinweise, Gefahrensymbole, Marken, Gewicht, Füllmenge, Verfallsdatum, Bilder usw. aufbringen.

Der Vorformling und/oder der Hohlkörper kann schlauch-, kugel- oder blasenförmig sein. Ein kugelförmiger Formkörper hat vorzugsweise einen Formfaktor (= shape faktor) von $> 0,8$, vorzugsweise von $> 0,82$, bevorzugt $> 0,85$, weiter bevorzugt $> 0,9$ und besonders bevorzugt von $> 0,95$.

Der Formfaktor (shape factor) im Sinne der vorliegenden Erfindung ist durch moderne Partikelmeßtechniken mit digitaler Bildverarbeitung präzise bestimmbar. Ein übliches Verfahren, ist beispielsweise das Camsizer®-System von Retsch Technology oder das KeSizer® der Firma Kemira. Diese Verfahren beruhen darauf, daß die Körper mit einer Lichtquelle bestrahlt werden und die Formkörper als Projektionsflächen erfaßt, digitalisiert und computertechnisch verarbeitet werden. Die Bestimmung der Oberflächenkrümmung erfolgt durch ein optisches Meßverfahren, bei dem der „Schattenwurf“ der zu untersuchenden Körper bestimmt wird und in einen entsprechenden Formfaktor umgerechnet wird. Das zugrundeliegende Prinzip zur Bestimmung des Formfaktors wurde beispielsweise von Gordon Rittenhouse in „A visual method of estimating two-dimensional sphericity“ im Journal of Sedimentary Petrology, Vol. 13, Nr. 2, Seiten 79-81 beschrieben. Die Meßgrenzen dieses optischen Analyseverfahrens betragen 15 µm bis 90 mm.

Verfahren zur Bestimmung des Formfaktors für größere Teilchen sind dem Fachmann bekannt. Diese beruhen in der Regel auf den Prinzipien der vorgenannten Verfahren.

Die Wandungen der mittels Blasformung hergestellten Hohlkörper weisen eine Wandstärke von zwischen 0,05 – 5 mm, vorzugsweise von zwischen 0,06 – 2 mm, bevorzugt von zwischen 0,07 – 1,5 mm, weiter bevorzugt von zwischen 0,08 – 1,2 mm, noch bevorzugter von zwischen 0,09 – 1 mm und am meisten bevorzugt, von zwischen 0,1 – 0,6 mm, auf.

Die Befüll-Öffnung des Hohlkörpers nach dem Befüllen lässt sich in Schritt c) flüssigkeitsdicht verschließen, wobei es bevorzugt ist, bei der Blasformung entsprechende Ränder um die Befüllöffnung vorzusehen.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die den Extruder verlassende Schmelze aus wasserlöslichem Polymerblend mittels eines Spritzgußverfahrens formgebend verarbeitet. Das Spritzgießen erfolgt nach an sich bekannten Verfahrensweisen bei hohen Drücken und Temperaturen mit den Schritten des Schließens der an den Extruder zum Spritzgießen angeschlossenen Form, Einspritzen des Polymers bei hoher Temperatur und hohem Druck, Erkalten des spritzgegossenen Formlings, Öffnen der Form und Entnehmen des geformten Rohlings. Weitere optionale Schritte wie das Aufbringen von Trennmitteln, das Entformen usw. sind dem Fachmann bekannt und können nach an sich bekannter Technologie durchgeführt werden.

Die Vorteile der Verfahrensweise der Herstellung durch Spritzgießen liegen in der ausgereiften Technologie dieser Verfahrensweise, der hohen Flexibilität in Bezug auf die verwendbaren Materialien, der Möglichkeit, exakt gewünschte Wandstärken des Formlings bzw. formstabilen Hohlkörpers zu erhalten und der Möglichkeit, in einem Schritt mit hoher Reproduzierbarkeit einen formstabilen Hohlkörper mit einer oder mehreren integralen Kompartimentierungs-Einrichtung(en) herzustellen.

In bevorzugten Verfahren wird bei einem bis zu 5000 bar, vorzugsweise zwischen 2 und 2500 bar, besonders bevorzugt zwischen 5 und 2000 bar, noch bevorzugter zwischen 10 und 1500 und insbesondere zwischen 100 und 1250 bar spritzgegossen.

Die Temperatur des Materials, das spritzgegossen werden soll, liegt vorzugsweise oberhalb des Schmelz- bzw. Erweichungspunktes des Materials und hängt damit auch von der Art und Zusammensetzung des Polymerblends ab. In bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren wird bei Temperaturen zwischen 100 und 250°C, vorzugsweise zwischen 120 und 200 °C und insbesondere zwischen 140 und 180 °C, spritzgegossen.

Die Werkzeuge, die die Materialien aufnehmen, sind vorzugsweise vortemperiert und weisen Temperaturen oberhalb Raumtemperatur auf, wobei Temperaturen zwischen 25 und 60°C und insbesondere von 35 bis 50°C bevorzugt sind.

Unabhängig vom eingesetzten Material für die Hohlkörper, aber abhängig von den gewünschten Auflöseeigenschaften kann die Dicke der Wandung variiert werden. Dabei sollte die Wandung einerseits so dünn gewählt werden, daß eine zügige Auflösung bzw. Desintegration erreicht wird und die Inhaltsstoffe zügig in die Anwendungsflotte freigesetzt werden, doch ist auch eine gewisse Mindestdicke erforderlich, um der Hohlform die gewünschte Stabilität, insbesondere Formstabilität, zu verleihen.

Bevorzugte Wandstärken spritzgegossener Formkörper liegen im Bereich von 100 bis 5000 μm , vorzugsweise von 200 bis 3000 μm , besonders bevorzugt von 300 bis 2000 μm und insbesondere von 500 bis 1500 μm .

Regelmäßig weist der durch Spritzgießen hergestellte Formkörper nicht auf allen Seiten geschlossene Wände auf und ist auf mindestens einer seiner Seiten – bei einem kugelförmigen oder elliptischen Körper im Bereich eines Teils seiner Schale – herstellungsbedingt offen. Durch die verbliebene Öffnung wird/werden in das/die im Innern des Formkörpers gebildete(n) Kompartiment(e) eine oder Zubereitung(en) eingefüllt. Dies geschieht ebenfalls auf an sich bekanntem Weg, beispielsweise im Rahmen von aus der Süßwarenindustrie bekannten Herstellungsverfahren; denkbar sind auch in mehreren Schritten ablaufende Verfahrensweisen. Eine einstufige Verfahrensweise ist insbesondere dann bevorzugt, wenn neben festen Zubereitungen auch flüssige Komponenten umfassende Zubereitungen (Dispersionen oder Emulsionen, Suspensionen) oder sogar gasförmige Komponenten umfassende Zubereitungen (Schäume) in Formkörper eingebracht werden sollen.

Beim Tiefziehen wird eine Folie aus entsprechendem Material über eine Form, welche Vertiefungen aufweist, gelegt, gegebenenfalls erwärmt und dann mittel Unterdruck in die Vertiefung gezogen. Alternativ oder in Ergänzung hierzu kann die Folie durch Druckbeaufschlagung von der Oberseite oder durch einen Stempel in die Form gedrückt werden. Bevorzugte Wandstärken tiefgezogener Formkörper liegen im Bereich von 100 bis 5000 μm , vorzugsweise von 200 bis 3000 μm , besonders bevorzugt von 300 bis 2000 μm und insbesondere von 500 bis 1500 μm .

Als Materialien für die Hohlkörper aus wasserlöslichen oder –dispergierbaren Polymeren kommen sämtliche Polymere in Betracht, die auch für die verschließende Folie genutzt werden können. Diese werden weiter unten beschrieben.

Wie eingangs der Beschreibung ausgeführt, kann die Hohlform in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens durch Gießen von wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymeren oder Polymergemischen oder Dispersionen hergestellt werden.

Die Herstellung der Hohlform in Schritt a) kann mit unterschiedlichen Techniken erfolgen.

Im einfachsten Fall wird eine fließfähige Mischung in eine entsprechende Form eingefüllt. Würde man die Mischung dort erstarren lassen, erhielte man einen kompakten Körper, keine Hohlform. Durch geeignete Verfahrensführung kann gewährleistet werden, daß die Mischung zuerst an der Wandung der Form erstarrt. Dreht man die Form nach einer bestimmten Zeit t um, so fließt die überschüssige Mischung ab und hinterläßt eine Auskleidung der Form, welche selber eine Hohlform darstellt, die nach vollständigem Erstarren entformt werden kann.

Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpern, bei welchem zur Herstellung der offenen Hohlform:

- a) ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Polymeren oder Polymergemisch oder eine wasserlösliche oder wasserdispergierbare Dispersion in die Kavität eines Formwerkzeugs gegossen wird und
- b) die Kavität gewendet und die überschüssiges Polymer oder Polymergemisch oder überschüssige Dispersion ausgegossen wird.

In Abhängigkeit vom Erstarrungsmechanismus erfolgt das Wenden des Formwerkzeugs vorzugsweise nach einer Zeit t zwischen 0 und 20 Minuten, bevorzugt nach einer Zeit t zwischen 1 und 17 Minuten, besonders bevorzugt nach einer Zeit zwischen 2 und 14 Minuten, ganz besonders bevorzugt zwischen 3 und 11 Minuten und insbesondere zwischen 4 und 8 Minuten.

Alternativ zum vollständigen Befüllen der Kavität und dem Abgießen überschüssigen Materials kann die Kavität nur teilweise befüllt werden. Das wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polymer oder Polymergemisch bzw. die wasserlösliche oder wasserdispergierbare Dispersion wird in diesen Fällen mit einem passenden Stempel an die Wandung der Kavität gedrückt, wo sie zum Hohlkörper erstarrt. Diese Verfahrensvariante stellt quasi eine Zwischenform zwischen der „Abgießtechnik“ und der Gießtechnik in Negativformen der Hohlkörper dar.

Entsprechende Verfahren zur Herstellung von Hohlformen, umfassend die Schritte:

- a) Gießen eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymers oder Polymergemischs oder einer wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Dispersion in die Kavität eines Formwerkzeugs;
- b) Verdrängen des des Polymers oder Polymergemischs oder der Dispersion mittels eines Stempels;

sind im Rahmen der vorliegenden Anmeldung besonders bevorzugt.

Besonders vorteilhaft bei dieser Verfahrensführung, die auch als „cold stamp-Methode“ bezeichnet wird, ist die Möglichkeit, auch große Stückzahlen mit genau definierter Wandstärke der Hohlkörper herzustellen. Zudem ist das Verfahren weitgehend unempfindlich gegen schwankende Fließeigenschaften und auch bei höherviskosen Mischungen anwendbar. In einer bevorzugten Ausführungsform dieser bevorzugten Verfahrensvariante wird ein gekühlter Stempel eingesetzt. Die Temperatur dieses gekühlten Stempels beträgt vorzugsweise zwischen 5 und 20°C, besonders bevorzugt zwischen 8 und 19°C, ganz besonders bevorzugt zwischen 11 und 18°C und insbesondere zwischen 14 und 17°C.

Die vorstehend beschriebenen Verfahren eignen sich insbesondere dazu, Hohlformen herzustellen, welche eine Form ohne Hinterschneidungen besitzen, also die Form einer „Schale“ aufweisen, d.h. eine Öffnungsfläche, welche der größten horizontalen Querschnittsfläche entspricht. Diese „Schalen“ können befüllt und optional verschlossen werden.

Hinsichtlich der Form der Schalen sind dem Fachmann bei der Auswahl keine Grenzen gesetzt. Von der Halbkugel über eckige („kartonartige“) Schalen bis hin zu komplizierten Gebilden mit ausgeprägter Oberflächenstruktur (z.B. in Form von Nußschalen oder Tierformen) sind sämtliche Hohlformen herstellbar.

Während oder nach dem Erstarren werden in einer bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahrensvariante von den durch Wenden oder Verdrängen erzeugten Hohlformen die aus dem Formwerkzeug heraushängende Nasen oder Ränder erstarrter wasch- oder reinigungsaktiver Zubereitung durch Messer abgeschnitten oder abgeschabt und/oder mit einer Walze entfernt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zum Schneiden oder Schaben oder Walzen beheizte Messer oder Schaber oder Walzen eingesetzt. Die Temperatur dieser beheizten Messer, Schaber oder Walzen beträgt vorzugsweise mindestens 35°C, bevorzugt mindestens 45°C und insbesondere zwischen 50 und 90°C.

Es ist erfindungsgemäß aber auch möglich, Hohlformen herzustellen, welche nur eine kleine Öffnung besitzen und die entstandene Hohlform später durch dieses kleine „Spundloch“ zu

befüllen. Entsprechende Verfahren werden großtechnisch zumeist mit schließbaren Doppelformen durchgeführt, die mit einer zur Wandauskleidung in der gewünschten Stärke ausreichenden Menge erstarrender Mischung befüllt und in alle Raumrichtungen bewegt werden. Hierbei sind sämtliche Formgestaltungen möglich, von der Kugel über Eiformen bis hin zu komplizierten hohlen Gebilden wie Tierformen, Firmenlogos usw.. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht daher ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpern, bei welchem die Hohlformen in Schritt a) hergestellt werden, indem:

- a) ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Polymeren oder Polymergemisch oder eine wasserlösliche oder wasserdispergierbare Dispersion in eine schließbare Doppelform gegossen wird und
 - b) die Doppelform während einer Zeit zwischen 0 und 20 Minuten bewegt wird,
- sind im Rahmen der vorliegenden Anmeldung besonders bevorzugt.

Unabhängig davon, ob die offenen Hohlkörper durch Tablettierung oder durch andere Verfahren hergestellt werden, werden sie in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens mit Aktivsubstanz(en) befüllt. In dem Fall, in dem Tabletten die offenen Hohlkörper bilden, können schon verschiedene Aktivsubstanzen in den Tabletten enthalten sein. Werden die offenen Hohlkörper durch andere Verfahren hergestellt, ist es zwar auch möglich, daß der Hohlkörper bereits Aktivsubstanz enthält (beispielsweise Farbstoffe, Enzyme, optische Aufheller, Redispergiermittel, Komplexbildner etc., also sogenannte Kleinkomponenten), die Hauptmenge der Aktivsubstanz wird sich allerdings in der Füllung befinden.

Es folgt eine Darstellung der bevorzugten Inhaltsstoffe des Basisformkörpers. Selbstverständlich können alle der genannten Stoffe ebenfalls Bestandteil der Füllung sein – bei Herstellung der Hohlform aus wasserlöslichen oder –dispergierbaren Polymeren wird sich der größte Teil der nachstehend genannten Substanzen in der Füllung befinden. Die nachstehenden Angaben sind daher, sofern sie sich explizit auf „den Basisformkörper“ beziehen, als „Basisformkörper und/oder Füllung“ zu verstehen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt hergestellte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Gerüststoffe in Mengen von 1 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 90 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 85 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewichts des Basisformkörpers, enthält.

In den erfindungsgemäß hergestellten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten sein,

insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und –wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen- auch die Phosphate.

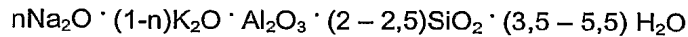
Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt hergestellte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Silikat(e), vorzugsweise Alkalisilikate, besonders bevorzugt kristalline oder amorphe Alkalidisilikate, in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP[®] (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-%

Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann dabei sowohl als Gerüststoff in einem granularen Compound eingesetzt, als auch zu einer Art "Abpuderung" der gesamten zu verpressenden Mischung verwendet werden, wobei üblicherweise beide Wege zur Inkorporation des Zeoliths in das Vorgemisch genutzt werden. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte $1,91 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte $2,04 \text{ gcm}^{-3}$). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat $(\text{KPO}_3)_x$] und ist leicht löslich in Wasser.

Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte $2,066 \text{ gcm}^{-3}$,

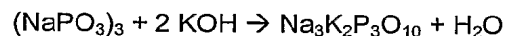
Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte 1,68 gcm⁻³, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H₂O) und 12 Mol. Wasser (Dichte 1,52 gcm⁻³, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H₂O), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat Na₄P₂O₇ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat), K₂HPO₄, ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na₃PO₄, sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von 1,62 gcm⁻³ und einen Schmelzpunkt von 73–76°C (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19–20% P₂O₅) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39–40% P₂O₅) eine Dichte von 2,536 gcm⁻³ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K₃PO₄, ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte 2,56 gcm⁻³, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), Na₄P₂O₇, existiert in wasserfreier Form (Dichte 2,534 gcm⁻³, Schmelzpunkt 988°, auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte 1,815–1,836 gcm⁻³, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. Na₄P₂O₇ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf >200° oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), K₄P₂O₇, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte 2,33 gcm⁻³ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° 10,4 beträgt.

Durch Kondensation des NaH₂PO₄ bzw. des KH₂PO₄ entstehen Höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H_2O kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{O}]_n\text{Na}$ mit $n=3$. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%-igen Lösung (> 23% P_2O_5 , 25% K_2O) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt hergestellte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 75 Gew.-% und insbesondere von 30 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.

Als weitere Bestandteile können Alkaliträger zugegen sein. Als Alkaliträger gelten beispielsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonat, die genannten Alkalisilikate, Alkalimetasilikate, und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalicarbonat, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus

Tripolyphosphat und Natriumcarbonat. Ebenfalls besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat und Natriumdisilikat.

In besonders bevorzugt hergestellten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern enthält der Basisformkörper Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e), vorzugsweise Alkalicarbonate, besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers.

Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderen pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund

seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, die neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer

Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

Die Menge an Gerüststoff beträgt üblicherweise zwischen 10 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 60 Gew.-% und insbesondere zwischen 20 und 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Basisformkörper. Wiederum ist die Menge an eingesetzten Buildern abhängig vom Verwendungszweck, so daß Bleichmitteltabletten höhere Mengen an Gerüststoffen aufweisen können (beispielsweise zwischen 20 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 25 und 65 Gew.-% und insbesondere zwischen 30 und 55 Gew.-%), als beispielsweise Waschmitteltabletten (üblicherweise 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 12,5 bis 45 Gew.-% und insbesondere zwischen 17,5 und 37,5 Gew.-%).

Die genannten Substanzen aus der Gruppe der Gerüststoffe und Cobuilder können selbstverständlich Bestandteil der in der Kavität enthaltenen Zusammensetzungen sein.

Bevorzugt hergestellte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten weiterhin ein oder mehrere Tensid(e). In den erfindungsgemäß hergestellten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside beziehungsweise Mischungen aus diesen eingesetzt werden. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht für Waschmitteltabletten Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden und für Reinigungsmitteltabletten nichtionische Tenside. Der Gesamtensidgehalt der Formkörper liegt im Falle von Waschmitteltabletten bei 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Formkörpergewicht, wobei Tensidgehalte über 15 Gew.-% bevorzugt sind, während Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen vorzugsweise unter 5 Gew.-% Tensid(e) enthalten.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C_{9-13} -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12-18} -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12} - C_{18} -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10} - C_{20} -Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C_{12} - C_{16} -Alkylsulfate und C_{12} - C_{15} -Alkylsulfate sowie C_{14} - C_{15} -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN[®] erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21} -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{9-11} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12-18} -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C_{8-18} -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14} -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_{9-11} -Alkohol mit 7 EO, C_{13-15} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14} -Alkohol mit 3 EO und C_{12-18} -Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

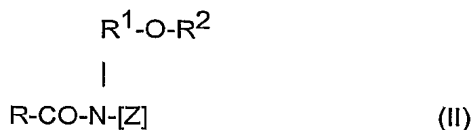
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^1 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind bei der Herstellung von Waschmitteltabletten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die anionische(s) und nichtionische(s) Tensid(e) enthalten, wobei anwendungstechnische Vorteile aus bestimmten Mengenverhältnissen, in denen die einzelnen Tensidklassen eingesetzt werden, resultieren können.

So sind beispielsweise erfindungsgemäß hergestellte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper besonders bevorzugt, bei denen das Verhältnis von Aniontensid(en) zu Niotensid(en) zwischen 10:1 und 1:10, vorzugsweise zwischen 7,5:1 und 1:5 und insbesondere zwischen 5:1 und 1:2 beträgt. Bevorzugt sind auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Tensid(e), vorzugsweise anionische(s) und/oder nichtionische(s) Tensid(e), in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 12,5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, enthalten.

Es kann aus anwendungstechnischer Sicht Vorteile haben, wenn bestimmte Tensidklassen in einigen Phasen der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper oder im gesamten Formkörper, d.h. in allen Phasen, nicht enthalten sind. Eine weitere wichtige Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht daher vor, daß mindestens eine Phase der Formkörper frei von nichtionischen Tensiden ist.

Umgekehrt kann aber auch durch den Gehalt einzelner Phasen oder des gesamten Formkörpers, d.h. aller Phasen, an bestimmten Tensiden ein positiver Effekt erzielt werden. Das Einbringen der oben beschriebenen Alkylpolyglycoside hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen, so daß Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt sind, in denen mindestens eine Phase der Formkörper Alkylpolyglycoside enthält.

Ähnlich wie bei den nichtionischen Tensiden können auch aus dem Weglassen von anionischen Tensiden aus einzelnen oder allen Phasen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper resultieren, die sich für bestimmte Anwendungsgebiete besser eignen. Es sind daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper denkbar, bei denen mindestens eine Phase der Formkörper frei von anionischen Tensiden ist.

Wie bereits erwähnt, beschränkt sich der Einsatz von Tensiden bei Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen vorzugsweise auf den Einsatz nichtionischer Tenside in geringen Mengen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Reinigungsmitteltabletten herzustellende Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Gesamtensidgehalte unterhalb von 5 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb von 4 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb von 3 Gew.-% und insbesondere unterhalb von 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, aufweist. Als Tenside werden in maschinellen Geschirrspülmitteln üblicherweise lediglich schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Vertreter aus den Gruppen der anionischen, kationischen oder amphoteren Tenside haben dagegen eine geringere Bedeutung. Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformkörper für das maschinelle Geschirrspülen nichtionische Tenside, insbesondere nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können

auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Insbesondere bei der erfindungsgemäßen Herstellung von Waschmittelformkörpern oder Reinigungsmittelformkörpern für das maschinelle Geschirrspülen ist es bevorzugt, daß die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ein nichtionisches Tensid enthalten, das einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweist. Demzufolge enthält mindestens eine der verformbaren Massen im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt ein nichtionisches Tensid mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C. Bevorzugt einzusetzende nichtionische Tenside weisen Schmelzpunkte oberhalb von 25°C auf, besonders bevorzugt einzusetzende nichtionische Tenside haben Schmelzpunkte zwischen 25 und 60°C, insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C.

Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden bei Raumtemperatur hochviskose Niotenside eingesetzt, so ist bevorzugt, daß diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pas, vorzugsweise oberhalb von 35 Pas und insbesondere oberhalb 40 Pas aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

Bevorzugt als bei Raumtemperatur feste einzusetzende Niotenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen (PO/EO/PO)-Tenside. Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das nichtionische Tenside mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur ein ethoxyliertes Niotensid, das aus der Reaktion von einem Monohydroxyalkanol oder Alkylphenol mit 6 bis 20 C-Atomen mit vorzugsweise mindestens 12 Mol, besonders bevorzugt mindestens 15 Mol, insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol bzw. Alkylphenol hervorgegangen ist.

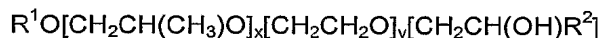
Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C₁₆₋₂₀-Alkohol), vorzugsweise einem C₁₈-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten „narrow range ethoxylates“ (siehe oben) besonders bevorzugt.

Das bei Raumtemperatur feste Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymereinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus.

Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan.

Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent® SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

Ein weiter bevorzugtes Tensid läßt sich durch die Formel



beschreiben, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert $x \geq 2$ ist, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich

sein. R^1 und R^2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R^3 sind H, $-CH_3$ oder $-CH_2CH_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylendioxyeinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = H$) oder Propylenoxid- ($R^3 = CH_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergefügt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von k = 1 und j = 1 auf, so daß sich die vorstehende Formel zu



vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

Um den Zerfall hochverdichteter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettensprengmittel, in die Basisformkörper einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tablettensprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpf (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und Voigt *"Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie"* (6. Auflage, 1987, S. 182-184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die

Tablette in kleinere Partikel zerfallen läßt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginat oder Casein-Derivate.

Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% eines oder mehrerer Desintegrationshilfsmittel, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht. Enthält nur der Basisformkörper Desintegrationshilfsmittel, so beziehen sich die genannten Angaben nur auf das Gewicht des Basisformkörpers.

Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% enthalten. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranalogue Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

Als quellfähige Desintegrationshilfsmittel kommen beispielsweise Bentonite oder andere quellbare Silikate in Betracht. Auch synthetische Polymere, insbesondere die im Hygienebereich eingesetzten Superabsorber oder quervernetztes Polyvinylpyrrolidon, lassen sich einsetzen.

Mit besonderem Vorteil werden als quellfähige Desintegrationshilfsmittel Polymere auf der Basis von Stärke und/oder Cellulose eingesetzt. Diese Basis-Substanzen können allein oder in Mischung mit weiteren natürlichen und/oder synthetischen Polymeren zu quellfähigen Desintegrationsmitteln verarbeitet werden.

Im einfachsten Fall kann ein cellulosehaltiges Material oder reine Cellulose durch Granulierung, Kompaktierung oder andere Anwendung von Druck in Sekundärpartikel überführt werden, welche bei Kontakt mit Wasser quellen und so als Sprengmittel dienen. Als cellulosehaltiges Material hat sich Holzstoff bewährt, der durch thermische oder chemisch-thermische Verfahren aus Hölzern bzw. Holzspänen (Sägespäne, Sägereiabfälle) zugänglich ist. Dieses Cellulosematerial aus dem TMP-Verfahren (thermo mechanical pulp) oder dem CTMP-Verfahren (chemo-thermo mechanical pulp) kann dann durch Anwendung von Druck kompaktiert, vorzugsweise Walzenkompektiert und in Partikelform überführt werden. Selbstverständlich läßt sich völlig analog auch reine Cellulose einsetzen, die allerdings von der Rohstoffbasis her teurer ist. Hier können sowohl mikrokristalline als auch amorphe feinteilige Cellulose und Mischungen derselben verwendet werden.

Ein anderer Weg besteht darin, das cellulosehaltige Material unter Zusatz von Granulierungshilfsmitteln zu granulieren. Als Granulierungshilfsmittel haben sich beispielsweise Lösungen synthetischer Polymere oder nichtionische Tenside bewährt.

Um Rückstände auf mit den erfindungsgemäß hergestellten Mitteln gewaschenen Textilien zu vermeiden, sollte die Primärfaserlänge der eingesetzten Cellulose bzw. der Cellulose im cellulosehaltigen Material unter 200 μm liegen, wobei Primärfaserlängen unter 100 μm , insbesondere unterhalb von 50 μm bevorzugt sind. Die Sekundärpartikel besitzen idealerweise eine Partikelgrößenverteilung, bei der mehr als 90 Gew.-% der Partikel Größen oberhalb von 200 μm haben. Ein gewisser Staubanteil kann zu einer verbesserten Lagerstabilität der damit hergestellten Tabletten beitragen. Anteile eines Feinstaubanteils von kleiner 0,1 mm bis zu 10 Gew.%, vorzugsweise bis zu 8 Gew.% können in den erfindungsgemäß eingesetzten Sprengmittelgranulaten vorhanden sein.

Die feinteilige Cellulose weist vorzugsweise Schüttgewichte von 40 g/l bis 300 g/l, ganz besonders bevorzugt von 65 g/l bis 170 g/l auf. Werden bereits aufgranulierte Typen verwendet, liegt deren Schüttgewicht höher und kann in einer vorteilhaften Ausführung 350 g/l bis 550 g/l

betragen. Die Schüttgewichte der Cellulosederivate liegen typisch im Bereich von 50 g/l bis 1000 g/l, bevorzugt im Bereich von 100 g/l und 800 g/l.

Wie bereits ausgeführt, lassen sich auch cellulosebasierte Desintegrationshilfsmittel einsetzen, welche neben Cellulose andere Wirk- oder Hilfsstoffe beinhalten. Geeignet sind hier beispielsweise verdichtete Sprengmittelgranulat aus 60 - 99 Gew.% nichtwasserlöslicher, in Wasser quellbarer Cellulose und gegebenenfalls weitere, modifizierte wasserquellbare Polysaccharidderivate, 1 - 40 Gew.% mindestens eines polymeren Bindemittels in Form eines Polymerisates bzw. Copolymerisates der (Meth)acrylsäure und/oder deren Salze, sowie 0 - 7 Gew.% mindestens eines flüssigen, mit Wasser gelbildenden Tensides. Diese Sprengmittel weisen vorzugsweise einen Feuchtigkeitsgehalt von 2 bis 8 Gew. % auf.

Der Anteil der Cellulose in solchen Sprengmittelgranulaten liegt zwischen 60 bis 99 Gew%, bevorzugt zwischen 60 bis 95 Gew%. In diesen Sprengmitteln lassen sich auch regenerierte Cellulosen wie Viskose verwenden. Besonders regenerierte Cellulosen in Pulverform zeichnen sich durch eine sehr gute Wasseraufnahme aus. Das Viskosepulver kann dabei aus geschnittenen Viskosefaser oder durch Fällung der gelösten Viskose hergestellt werden. Auch durch Elektronenstrahl abgebaute niedermolekulare Cellulose ist beispielsweise zur Herstellung solcher Sprengmittelgranulate geeignet.

Weiterhin können die erfindungsgemäß in den Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten enthaltenen quellfähigen Desintegrationshilfsmittel in Wasser quellbare Cellulosederivate, wie Celluloseether und Celluloseester und Stärke oder Stärkederivate sowie andere quellbare Polysaccharide und Polygalaktomannane enthalten, beispielsweise ionisch modifizierte Cellulosen und Stärken wie carboxymethylmodifizierte Cellulose und Stärke, nichtionisch modifizierte Cellulosen und Stärken wie alkoxylierte Cellulosen und Stärken, wie etwa Hydroxypropyl- und Hydroxyethylstärke bzw. Hydroxypropyl- und Hydroxyethylcellulose und alkylveretherte Produkte wie etwa Methylcellulose sowie gemischt modifizierte Cellulosen und Stärken aus den vorgenannten Modifizierungen, gegebenenfalls kombiniert mit einer Modifizierung die zur Vernetzung führt. Geeignete Stärken sind auch kaltquellende Stärken, die durch mechanische oder abbauende Reaktionen am Stärkekorn gebildet werden. Hierzu zählen vor allem Quellstärken aus Extruder- und Walzentrocknerprozessen sowie enzymatisch, oxidierend oder säureabbauend modifizierte Produkte. Chemisch derivatisierte Stärken enthalten vorzugsweise Substituenten, die durch Ester- und Ethergruppen in ausreichender Zahl an die Polysaccharidketten angeknüpft sind

Stärken, die mit ionischen Substituenten wie etwa Carboxylat-, Hydroxyalkyl- oder Phosphatgruppen modifiziert sind, haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen und sind deshalb bevorzugt. Zur Verbesserung des Quellverhaltens hat sich auch die Verwendung von

leicht anvernetzten Stärken bewährt. Auch alkalisch behandelte Stärken können wegen ihrer guten Kaltwasserquellbarkeit verwendet werden. In einer vorteilhaften Ausführungsform hat sich die Kombination von Cellulose mit Cellulosederivate und/oder Stärke und/oder Stärkederivate bewährt. Die Mengenverhältnisse können in weiten Grenzen schwanken, bezogen auf die Kombination beträgt der Anteil der Cellulosederivate und/oder Stärke und/oder Stärkederivate bevorzugt 0,1 bis 85 Gew.%, besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.%.

Als Bindemittel in bevorzugten Desintegrationshilfsmittelgranulaten werden Polymere bzw. Copolymere von (Meth)acrylsäure oder Mischungen von derartigen Polymeren oder Copolymeren verwendet. Die Polymerisate sind ausgewählt aus der Gruppe Homopolymeren der (Meth)acrylsäure, aus der Gruppe der Copolymeren mit folgenden Monomerkomponenten ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und/oder deren Anhydriden und/oder ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren und/oder Acrylestern und/oder Vinylestern und/oder Vinylethern bzw. deren Verseifungsprodukten und/oder Vernetzern und/oder Pfropfgrundlagen auf Basis von Polyhydroxverbindungen.

Als besonders geeignet haben sich unvernetzte Polymere bzw. Copolymere von (Meth)acrylsäure, mit gewichtsmittleren Molekulargewichten von 5.000 bis 70.000 erwiesen. Bei den Copolymeren handelt es sich vorzugsweise um Copolymere von (Meth)acrylsäure und ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden, wie etwa Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid, die beispielsweise 40 bis 90 Gew.% (Meth)acrylsäure und 60 bis 10 Gew.% Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid enthalten, deren relative Molmasse, bezogen auf freie Säuren, zwischen 3.000 und 100.000, vorzugsweise 3.000 bis 70.000 und ganz besonders bevorzugt 5.000 bis 50.000 beträgt. Als gut geeignete Bindemittel haben sich auch ter- und quattropolymere Polycarboxylate erwiesen, aufgebaut aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure und gegebenenfalls voll oder teilweise verseiften Vinylalkoholderivaten, oder solche aus (Meth)acrylsäure, ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren und Polyhydroxyeinheiten, wie etwa Zuckerderivaten, oder solche aus (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Vinylalkoholderivaten und sulfonsäuregruppenhaltigen Monomeren.

Die polymeren Bindemittel werden bei der Herstellung bevorzugt in Form ihrer wäßrigen Lösungen eingesetzt, können aber auch in Form feinteiliger Pulver angewendet werden. Die Bindemittelpolymerisate liegen vorzugsweise in teil bzw. vollneutralisierter Form vor, wobei die Salzbildung vorzugsweise mit Kationen von Alkalimetallen, Ammoniak und Aminen, bzw. deren Mischungen erfolgt.

Der Anteil der Polymeren/Copolymeren in bevorzugten Sprengmitteln liegt zwischen 1 und 40 Gew%, bevorzugt zwischen 1 und 20 Gew%, besonders bevorzugt zwischen 5 und 15 Gew%.

Polymergehalte oberhalb 15% im Sprengmittel führen zu härteren Sprengmittelgranulaten, während Polymergehalte unter 1% zur Bildung weicher Granulate neigen, die weniger abriebbeständig sind.

Geignete Polymerbindemittel sind auch vernetzte Polymere aus (Meth)acrylsäure. Sie werden bevorzugt als feinteilige Pulver angewendet und weisen bevorzugt mittlere Teilchengrößen von 0,045 mm bis 0,150 mm auf und werden bevorzugt mit 0,1 bis 10 Gew. % eingesetzt. Teilchen mit mittleren Teilchengrößen über 0,150 mm ergeben zwar auch gute Sprengmittelgranulate, führen aber nach dem Auflösen der mit den Granulaten hergestellten Tabletten zu visuell als Teilchen sichtbaren Quellkörpern, die sich beispielsweise im Falle von Textilwäschen deutlich sichtbar auf dem Textilgut in störender Weise ablagern. Eine besondere Ausführungsform der Erfindung stellt die Kombination von löslichen Poly(meth)acrylat Homo- und Copolymeren und den zuvor genannten feinteiligen vernetzten Polymerteilchen dar.

Als weiteren Bestandteil enthalten bevorzugt eingesetzte Sprengmittelgranulate ein oder mehrere flüssige, mit Wasser gelbildende Tenside, ausgewählt aus der Gruppe der nichtionischen, anionischen oder amphoteren Tenside, die in Mengen bis zu 7 Gew. %, vorzugsweise bis zu 3,5 Gew. % vorhanden sein können. Wenn der Tensidgehalt im Sprengmittel zu hoch ist, resultieren neben einer erhöhten Abrasion der damit gefertigten Tabletten auch schlechtere Quelleigenschaften.

Die nichtionischen Tenside wurden weiter oben ausführlich beschrieben.

Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Desintegrationshilfsmittel zeichnen sich durch eine besondere Quellkinetik aus, wobei sich die Ausdehnung in Abhängigkeit von der Zeit nicht linear ändert, sondern nach sehr kurzer Zeit bereits ein sehr hohes Niveau erreicht. Von besonderem Interesse ist dabei das Quellverhalten in den ersten 10 Sekunden nach Berührung mit Wasser. Das spezifische Wasseraufnahmevermögen bevorzugt eingesetzter Desintegrationshilfsmittel kann gravimetrisch bestimmt werden und beträgt vorzugsweise 500 bis 2000 %

Die Flüssigkeitsaufnahme (auch als spezifische Porosität bezeichnet) bevorzugter Sprengmittel liegt in einem Bereich von über 600 ml/kg, vorzugsweise von über 750 ml/kg, insbesondere im Bereich 800 bis 1000 ml/kg.

Die Herstellung granulierter Sprengmittelgranulate erfolgt zunächst durch Mischen der Granulatbestandteile mit üblichen Mischverfahren. Beispielsweise können Mischer der Firmen Vomm, Lödige, Schugi, Eirich, Henschel oder Fukae eingesetzt werden. Bei diesem ersten Schritt

des Mischens und Granulierens werden Vorcompounds durch Agglomerationsverfahren hergestellt.

Im nächsten Schritt werden diese Vorcompounds mechanisch verdichtet. Das Verdichten unter Anwendung von Druck kann auf verschiedene Weise erfolgen. Die Produkte können zwischen zwei Druckflächen in Walzenverdichtern, z. B. glatt oder profiliert, verdichtet werden. Der Ausstoß des Kompaktates erfolgt als Strang. Verdichtungsmethoden in Matrizen mit Stempeln oder Kissenwalzen ergeben Kompaktatformen wie Tabletten bzw. Briketts. Als Verdichtungsmaschinen können Walzenkompaktoren, Extruder, Walzen- oder Würfelpressen, aber auch Granulierpressen eingesetzt werden.

Als besonders geeignet hat sich die Verdichtung mit Pelletierpressen erwiesen, wobei durch eine geeignete Prozeßführung Granulate erhalten werden, die ohne weitere Zerkleinerung getrocknet werden können. Geeignete Pelletierpressen werden z.B. von den Firmen Amandus Kahl und Fitzpatrick hergestellt.

Die groben, verdichteten Teilchen werden zerkleinert, wobei z.B. Mühlen, Schnitzler oder Walzenstühle geeignet sind. Die Zerkleinerung kann vor oder nach der Trocknung durchgeführt werden. Im Trocknungsvorgang können bevorzugte Wassergehalte von 2 - 8 Gew%, bevorzugt 2,5 - 7 Gew.% und besonders bevorzugt 3 - 5 Gew.% eingestellt werden. Hierfür sind übliche Trockner wie z.B. Walzentrockner (Temperaturen z.B. von 95 - 120°C) oder Fließbett-Trockner (Temperaturen z.B. von 70 - 100°C) geeignet.

Als quellfähige Desintegrationshilfsmittel sind weiterhin Coprozessate geeignet, welche aus Polysaccharidmaterial und unlöslichen Sprengmitteln gewonnen werden. Als Polysaccharidmaterialien sind hier die oben genannten Substanzen aus den Gruppen pulverförmige Cellulose, mikrokristalline Cellulose und Gemischen davon besonders geeignet; als unlösliches Sprengmittel kommen hier insbesondere unlösliches Polyacrylsäure-Monopolymerisat, unlösliches Polyacrylamid-Monopolymerisat, unlösliches Polyacrylsäure-Polyacrylamid-Copolymerisat und Gemische davon in Betracht.

Der Gehalt der einzelnen Komponenten in diesen Sprengmitteln kann innerhalb weiter Grenzen variieren, beispielsweise von 1 bis 60 Gew.-% unlöslichem Polyacrylprodukt-Sprengmittel und 40 bis 99 Gew.-% Cellulose. Bevorzugt wird ein Gehalt von 3 bis 60 Gew.-% unlöslichem Polyacrylprodukt-Sprengmittel und 40 bis 97 Gew.-% Cellulose. Noch mehr bevorzugt wird ein Gehalt von 5 bis 30 Gew.-% unlöslichem Polyacrylprodukt-Sprengmittel und 70 bis 95 Gew.-% Cellulose. Wahlweise können diesem Sprengmittel noch geringe Mengen weiterer Zerfallshilfsstoffe, beispielsweise diverse Stärken, Brausemischungen z.B. aus Natriumcarbonat

und Natriumhydrogensulfat, usw. zugesetzt werden, wobei diese Mengen durch entsprechende Abzüge bei der Menge Cellulose ausgeglichen d.h. kompensiert werden.

Dieses geeignete Sprengmittel kann durch Coprozessierung einer wie oben definierten Cellulose mit einem wie oben definierten unlöslichen Sprengmittel durch feuchtes oder trockenes Verdichten unter Druck erhalten werden. Unter dem Begriff "Coprozessierung" wird hier ein trockenes Verdichten z.B. zwischen gegenläufigen Kompaktierwalzen bei Drücken von 20-60 kN, vorzugsweise von 30-50 kN, oder ein feuchtes Verdichten nach Zusatz von Wasser, durch Kneten oder Pressen von feuchtplastischen Massen durch ein Sieb, eine Lochscheibe oder über einen Extruder und abschließendem Trocknen verstanden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper können darüber hinaus sowohl im Basisformkörper als auch in der Kavität ein gasentwickelndes Brausesystem enthalten. Das gasentwickelnde Brausesystem kann aus einer einzigen Substanz bestehen, die bei Kontakt mit Wasser ein Gas freisetzt. Unter diesen Verbindungen ist insbesondere das Magnesiumperoxid zu nennen, das bei Kontakt mit Wasser Sauerstoff freisetzt. Üblicherweise besteht das gasfreisetzende Sprudelsystem jedoch seinerseits aus mindestens zwei Bestandteilen, die miteinander unter Gasbildung reagieren. Während hier eine Vielzahl von Systemen denk- und ausführbar ist, die beispielsweise Stickstoff, Sauerstoff oder Wasserstoff freisetzen, wird sich das in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern eingesetzte Sprudelsystem sowohl anhand ökonomischer als auch anhand ökologischer Gesichtspunkte auswählen lassen. Bevorzugte Brausesysteme bestehen aus Alkalimetallcarbonat und/oder -hydrogencarbonat sowie einem Acidifizierungsmittel, das geeignet ist, aus den Alkalimetallsalzen in wäßrige Lösung Kohlendioxid freizusetzen.

Bei den Alkalimetallcarbonaten bzw. -hydrogencarbonaten sind die Natrium- und Kaliumsalze aus Kostengründen gegenüber den anderen Salzen deutlich bevorzugt. Selbstverständlich müssen nicht die betreffenden reinen Alkalimetallcarbonate bzw. -hydrogencarbonate eingesetzt werden; vielmehr können Gemische unterschiedlicher Carbonate und Hydrogencarbonate bevorzugt sein.

In bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper werden als Brausesystem 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% eines Alkalimetallcarbonats oder -hydrogencarbonats sowie 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 12 und insbesondere 3 bis 10 Gew.-% eines Acidifizierungsmittels, jeweils bezogen auf den gesamten Formkörper, eingesetzt.

Als Acidifizierungsmittel, die aus den Alkalisalzen in wäßriger Lösung Kohlendioxid freisetzen, sind beispielsweise Borsäure sowie Alkalimetallhydrogensulfate, Alkalimetall Dihydrogenphosphate und andere anorganische Salze einsetzbar. Bevorzugt werden

allerdings organische Acidifizierungsmittel verwendet, wobei die Citronensäure ein besonders bevorzugtes Acidifizierungsmittel ist. Einsetzbar sind aber auch insbesondere die anderen festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Organische Sulfonsäuren wie Amidosulfonsäure sind ebenfalls einsetzbar. Kommerziell erhältlich und als Acidifizierungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einsetzbar ist Sokalan® DCS (Warenzeichen der BASF), ein Gemisch aus Bernsteinsäure (max. 31 Gew.-%), Glutarsäure (max. 50 Gew.-%) und Adipinsäure (max. 33 Gew.-%).

Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen als Acidifizierungsmittel im Brausesystem ein Stoff aus der Gruppe der organischen Di-, Tri- und Oligocarbonsäuren bzw. Gemische aus diesen eingesetzt werden.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel enthalten. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphtoesäure und Magnesiummonoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimido-peroxycaprinsäure [Phthaloiminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycaprinsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxydicarbonsäure, 1,9-Diperoxyazela-insäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxy-phthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercaprinsäure) können eingesetzt werden.

Als Bleichmittel in den erfindungsgemäß hergestellten Reinigungsmittelformkörpern für das maschinelle Geschirrspülen können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder

deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

Die Bleichmittel werden in maschinellen Geschirrspülmitteln üblicherweise in Mengen von 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 2,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beziehen sich die genannten Mengenanteile auf das Gewicht des Basisformkörpers.

Bleichaktivatoren, die die Wirkung der Bleichmittel unterstützen, können ebenfalls Bestandteil des Basisformkörpers sein. Bekannte Bleichaktivatoren sind Verbindungen, die eine oder mehrere N- bzw. O-Acylgruppen enthalten, wie Substanzen aus der Klasse der Anhydride, der Ester, der Imide und der acylierten Imidazole oder Oxime. Beispiele sind Tetraacetylethylendiamin TAED, Tetraacetylmethylendiamin TAMD und Tetraacetylhexylendiamin TAHD, aber auch Pentaacetylglucose PAG, 1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin DADHT und Isatosäureanhydrid ISA.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylen-diamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Die Bleichaktivatoren werden in maschinellen Geschirrspülmitteln üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,25 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beziehen sich die genannten Mengenanteile auf das Gewicht des Basisformkörpers.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Aktivsubstanzpartikel eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Bevorzugt werden Bleichaktivatoren aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenylendiamin (TAED), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(amin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans, des Mangansulfats werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt. Aber in spezielle Fällen kann auch mehr Bleichaktivator eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß hergestellte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der Basisformkörper Bleichmittel aus der Gruppe der Sauerstoff- oder Halogen-Bleichmittel, insbesondere der Chlorbleichmittel, unter besonderer Bevorzugung von Natriumperborat und Natriumpercarbonat, in Mengen von 2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers Masse, enthält, sind eine erfindungsgemäß bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Es ist ebenfalls bevorzugt, daß der Basisformkörper und/oder die Aktivsubstanz(en) in der Kavität Bleichaktivatoren enthalten. Erfindungsgemäß hergestellte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen der Basisformkörper Bleichaktivatoren aus den Gruppen der mehrfach acylierten Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenylendiamin (TAED), der N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS) und n-Methyl-

Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), in Mengen von 0,25 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält, sind ebenfalls bevorzugt.

Die erfindungsgemäß hergestellten Reinigungsmittelformkörper können insbesondere im Basisformkörper zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

In im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt hergestellten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern enthält der Basisformkörper Silberschutzmittel aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe, besonders bevorzugt Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol, in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 4 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers.

Selbstverständlich kann aber auch die Muldenfüllung Silberschutzmittel enthalten, wobei der Basisformkörper entweder ebenfalls Silberschutzmittel enthält oder frei von solchen Verbindungen ist.

Neben den vorstehend genannten Inhaltsstoffen bieten sich weitere Substanzklassen zur Inkorporation in Wasch- und Reinigungsmittel an. So sind erfindungsgemäß hergestellte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen der Basisformkörper weiterhin einen oder

mehrere Stoffe aus den Gruppen der Enzyme, Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren, Cobuilder, Farb- und/oder Duftstoffe in Gesamtmengen von 6 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.

Neben den genannten Bestandteilen Builder, Tensid, Desintegrationshilfsmittel Bleichmittel und Bleichaktivator können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Farbstoffe, Duftstoffe, optischen Aufheller, Enzyme, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthalten.

Als Enzyme kommen in den Basisformkörpern insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen zur Entfernung von Anschmutzungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen bei. Zur Bleiche können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus Cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulasen und Pektinasen.

Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis etwa 4,5 Gew.-% betragen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Protease und/oder Amylase enthält.

Dadurch, daß die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper das bzw. die Enzym(e) in zwei prinzipiell unterschiedlichen Bereichen (im Basisformkörper und/oder als Aktivsubstanz oder Aktivsubstanzgemisch in der Kavität) enthalten können, lassen sich Formkörper mit sehr genau definierter Enzymfreisetzung und –wirkung bereitstellen. Die nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht über mögliche Enzymverteilungen in erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern:

Basisformkörper	Kavität
Amylase	-
Protease	-
Lipase	-
Amylase + Protease	-
Amylase + Lipase	-
Protease + Lipase	-
Amylase + Protease + Lipase	-
-	Amylase
-	Protease
-	Lipase
-	Amylase + Protease
-	Amylase + Lipase
-	Protease + Lipase
-	Amylase + Protease + Lipase
Amylase	Amylase
Protease	Amylase
Amylase + Protease	Amylase
Amylase	Protease
Protease	Protease
Amylase + Protease	Protease
Amylase	Amylase + Protease
Protease	Amylase + Protease
Amylase + Protease	Amylase + Protease
Lipase	Amylase
Amylase + Lipase	Amylase
Protease + Lipase	Amylase
Amylase + Protease + Lipase	Amylase

Lipase	Protease
Amylase + Lipase	Protease
Protease + Lipase	Protease
Amylase + Protease + Lipase	Protease
Lipase	Amylase + Protease
Amylase + Lipase	Amylase + Protease
Protease + Lipase	Amylase + Protease
Amylase + Protease + Lipase	Amylase + Protease

Farb- und Duftstoffe können den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern sowohl im Basisformkörper als auch in den in der Kavität enthaltenen Zubereitungen zugesetzt werden, um den ästhetischen Eindruck der entstehenden Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Mittel zu verbessern, kann es (oder Teile davon) mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den mit den Mitteln zu behandelnden Substraten wie Textilien, Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr, um diese nicht anzufärben.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper können einen oder mehrere optische(n) Aufheller enthalten. Diese Stoffe, die auch "Weißtöner" genannt werden, werden in modernen Waschmittel eingesetzt, da sogar frisch gewaschene und gebleichte weiße Wäsche einen leichten Gelbstich aufweist. Optische Aufheller sind organische Farbstoffe, die einen Teil der unsichtbaren UV-Strahlung des Sonnenlichts in längerwelliges blaues Licht umwandeln. Die Emission dieses blauen Lichts ergänzt die "Lücke" im vom Textil reflektierten Licht, so daß ein mit optischem Aufheller behandeltes Textil dem Auge weißer und heller erscheint. Da der Wirkungsmechanismus von Aufhellern deren Aufziehen auf die Fasern voraussetzt, unterscheidet man je nach "anzufärbenden" Fasern beispielsweise Aufheller für Baumwolle, Polyamid- oder Polyesterfasern. Die handelsüblichen für die Inkorporation in Waschmittel geeigneten Aufheller gehören dabei im wesentlichen fünf Strukturgruppen an: Der Stilben-, der Diphenylstilben-, der Cumarin-Chinolin-, der Diphenylpyrazolingruppe und der Gruppe der Kombination von Benzoxazol oder Benzimidazol mit konjugierten Systemen. Ein Überblick über gängige Aufheller ist beispielsweise in **G. Jakobi, A.Löhr "Detergents and Textile Washing", VCH-Verlag, Weinheim, 1987, Seiten 94 bis 100**, zu finden. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis[(4-anilino-6-morpholino-s-triazin-2-yl)amino]-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Zusätzlich können die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen

Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Als Schauminhibitoren, die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können, kommen beispielsweise Seifen, Paraffine oder Silikonöle in Betracht, die gegebenenfalls auf Trägermaterialien aufgebracht sein können.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxy-methylcellulose und deren Gemische in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt

Da textile Flächegebilde, insbesondere aus Reyon, Zellwolle, Baumwolle und deren Mischungen, zum Knittern eigen können, weil die Einzelfasern gegen Durchbiegen, Knicken. Pressen und Quetschen quer zur Faserrichtung empfindlich sind, können die erfindungsgemäßen Mittel synthetische Knitterschutzmittel enthalten. Hierzu zählen beispielsweise synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden, -alkylestern, -alkylolamiden oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können die erfindungsgemäßen Mittel antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Hierbei unterscheidet man je nach antimikrobiellem Spektrum und Wirkungsmechanismus zwischen Bakteriostatika und Bakteriziden, Fungistatika und Fungiziden usw. Wichtige Stoffe aus diesen Gruppen sind beispielsweise Benzalkoniumchloride, Alkylarylsulfonate, Halogenphenole und Phenolmercuriacetat, wobei auch gänzlich auf diese Verbindungen verzichtet werden kann.

Um unerwünschte, durch Sauerstoffeinwirkung und andere oxidative Prozesse verursachte Veränderungen an den Mitteln und/oder den behandelten Textilien zu verhindern, können die Mittel Antioxidantien enthalten. Zu dieser Verbindungsklasse gehören beispielsweise substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechine und aromatische Amine sowie organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Phosphite und Phosphonate.

Ein erhöhter Tragekomfort kann aus der zusätzlichen Verwendung von Antistatika resultieren, die den erfindungsgemäßen Mitteln zusätzlich beigelegt werden. Antistatika vergrößern die Oberflächenleitfähigkeit und ermöglichen damit ein verbessertes Abfließen gebildeter Ladungen. Äußere Antistatika sind in der Regel Substanzen mit wenigstens einem hydrophilen Molekülliganden und geben auf den Oberflächen einen mehr oder minder hygroskopischen Film. Diese zumeist grenzflächenaktiven Antistatika lassen sich in stickstoffhaltige (Amine, Amide, quartäre Ammoniumverbindungen), phosphorhaltige (Phosphorsäureester) und schwefelhaltige (Alkylsulfonate, Alkylsulfate) Antistatika unterteilen. Externe Antistatika sind beispielsweise in den Patentanmeldungen **FR 1,156,513**, **GB 873 214** und **GB 839 407** beschrieben. Die hier offenbarten Lauryl- (bzw. Stearyl-) dimethylbenzylammoniumchloride eignen sich als Antistatika für Textilien bzw. als Zusatz zu Waschmitteln, wobei zusätzlich ein Avivageeffekt erzielt wird.

Zur Verbesserung des Wasserabsorptionsvermögens, der Wiederbenetzbarkeit der behandelten Textilien und zur Erleichterung des Bügelns der behandelten Textilien können in den erfindungsgemäßen Mitteln beispielsweise Silikonderivate eingesetzt werden. Diese verbessern zusätzlich das Ausspülverhalten der Mittel durch ihre schaumhemmenden Eigenschaften. Bevorzugte Silikonderivate sind beispielsweise Polydialkyl- oder Alkylarylsiloxane, bei denen die Alkylgruppen ein bis fünf C-Atome aufweisen und ganz oder teilweise fluoriert sind. Bevorzugte Silikone sind Polydimethylsiloxane, die gegebenenfalls derivatisiert sein können und dann aminofunktionell oder quaterniert sind bzw. Si-OH-, Si-H- und/oder Si-Cl-Bindungen aufweisen. Die Viskositäten der bevorzugten Silikone liegen bei 25°C im Bereich zwischen 100 und 100.000 Centistokes, wobei die Silikone in Mengen zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel eingesetzt werden können.

Schließlich können die erfindungsgemäßen Mittel auch UV-Absorber enthalten, die auf die behandelten Textilien aufziehen und die Lichtbeständigkeit der Fasern verbessern. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, in 3-Stellung Phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocanäure geeignet.

Die vorstehend beschriebenen Inhaltsstoffe können selbstverständlich auch in die Muldenfüllung eingearbeitet werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt hergestellte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß die in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltene Aktivsubstanz mindestens einen Aktivstoff aus der Gruppe der Enzyme, Tenside, soil-release-Polymere, Desintegrationshilfsmittel, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Silberschutzmittel und Mischungen hieraus, umfaßt.

Durch die Aufteilung der erfindungsgemäß hergestellten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper in Basisformkörper und in der Kavität enthaltene Aktivsubstanz(en) bzw. Aktivsubstanzgemische oder – zubereitung(en) können Inhaltsstoffe voneinander getrennt werden, was entweder zu einer lagerstabilitätsverbessernden Trennung inkompatibler Inhaltsstoffe oder zu einer kontrollierten Freisetzung bestimmter Wirksubstanzen genutzt werden kann. In bevorzugt hergestellten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern enthält der Basisformkörper oder die in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltene Aktivsubstanz Bleichmittel, während der andere Bereich des Formkörpers Bleichaktivatoren enthält.

Weiter bevorzugt hergestellte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper oder die in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltene Aktivsubstanz Bleichmittel enthält, während der andere Bereich des Formkörpers Enzyme enthält.

Auch eine Trennung von Bleichmittel und Korrosionsinhibitoren bzw. Silberschutzmitteln läßt sich erreichen. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, in denen der Basisformkörper oder die in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltene Aktivsubstanz Bleichmittel enthält, während der andere Bereich des Formkörpers verformbare Masse Korrosionsschutzmittel enthält, sind ebenfalls bevorzugt.

Nicht zuletzt sind auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen der Basisformkörper oder die in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltene Aktivsubstanz Bleichmittel enthält, während der andere Bereich des Formkörpers Tenside, vorzugsweise nichtionische Tenside, unter besonderer Bevorzugung alkoxylierter Alkohole mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Alkylenoxideinheiten, enthält.

Bei allen vorstehend genannten Inhaltsstoffen können vorteilhafte Eigenschaften daraus resultieren, sie von anderen Inhaltsstoffen zu trennen bzw. sie mit bestimmten anderen

Inhaltsstoffen gemeinsam zu konfektionieren. Bei den erfindungsgemäßen Formkörpern können die einzelnen Bereiche auch einen unterschiedlichen Gehalt an demselben Inhaltsstoff aufweisen, wodurch Vorteile erzielt werden können. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen der Basisformkörper und die in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltene Aktivsubstanz denselben Wirkstoff in unterschiedlichen Mengen enthalten, sind dabei bevorzugt. Der Begriff „unterschiedliche Menge“ bezieht sich dabei, nicht auf die absolute Menge des Inhaltsstoffs in dem betreffenden Teil des Formkörpers, sondern auf die Relativmenge, bezogen auf das Phasengewicht, stellt also eine Gew.-%-Angabe, bezogen auf den einzelnen Bereich, also den Basisformkörper oder die Kavitätsfüllung, dar.

Die optional in die Kavität zu inkorporierende Aktivsubstanz ist vorzugsweise partikelförmig. Dabei ist der Begriff „Aktivsubstanz“ im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht auf Reinsubstanzen beschränkt. Er kennzeichnet vielmehr reine Aktivsubstanzen, Aktivsubstanzgemische und –zubereitungsformen, so daß der Formulierungsfreiheit keine Grenzen gesetzt sind. Werden partikelförmige Stoffe in die Kavität(en) eingeschlossen, ist es bevorzugt, wenn diese bestimmten Partikelgrößenkriterien genügen, so daß bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper dadurch gekennzeichnet sind, daß die in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltene Aktivsubstanz Partikelgrößen zwischen 100 und 5000 μm , vorzugsweise zwischen 150 und 2500 μm , besonders bevorzugt zwischen 200 und 2000 μm und insbesondere zwischen 400 und 1600 μm , aufweist.

Wie bereits vorstehend erwähnt, ist die optional in die Kavität einzubringende Füllung vorzugsweise fest, wobei partikelförmige Füllungen besonders bevorzugt sind. Werden die Kavitäten der Formkörper mit teilchenförmigen Zusammensetzungen befüllt, so sind Verfahren bevorzugt, bei denen die teilchenförmige(n) Zusammensetzung(en) in Schritt b) ein Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l und insbesondere mindestens 700 g/l aufweist/aufweisen.

Erfindungsgemäß wird die Folie, die die Kavität(en) verschließt, in Form eines Folienschlauches oder –umschlages hergestellt, welcher um die befüllte Tablette gelegt wird. Folienschläuche können beispielsweise aus Folienflachbahnen durch umschlagen und längsseitiges Zusammenschweißen hergestellt werden. Auf diese Weise erhält man Schläuche, welche eine Naht aufweisen. Nahtlose Schläuche lassen sich nach dem im Stand der Technik bekannten Verfahren, beispielsweise durch Extrusionsblasen, herstellen. Vorzugsweise wird der Schlauch nach dem Umlegen um die befüllte Tablette auf die passende Dimension abgelängt, hierdurch werden die Durchsätze der Maschinen erhöht.

Folienumschläge werden vorzugsweise gebildet, indem eine Folienflachbahn um den befüllten Formkörper gelegt und anschließend versiegelt wird. Auch hier besitzt der Umschlag eine Naht. Vorzugsweise wird die Folie wie bei den Schläuchen beschrieben erst nach dem Umschlagen um die Tablette abgelängt, da hierdurch die Durchsätze erhöht werden.

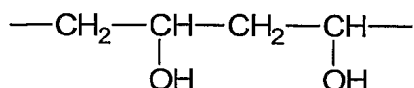
In bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren werden die Schlauchstücke bzw. Umschläge passend zur Größe der Tablette abgelängt. „Passend zur Größe der Tablette“ bedeutet dabei, daß die Folie die Kavität vollständig abdeckt und verschließt und gleichzeitig nicht über den Rand der Tablette hinausragt. Bei großen Tablettenoberseiten mit kleinen Kavitäten ist es nicht erforderlich, daß die Folie die gesamte Tablettenoberseite vollständig bedeckt. Hier kann ein „Ring“ aus Folie um die Kavität herum genügen, wobei der Ring vorzugsweise mindestens 2 mm breiter ist als der Durchmesser der Kavität.

Bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß die Länge des Folienschlauches oder –umschlages maximal der Länge der einzuschlagenden Tablette entspricht.

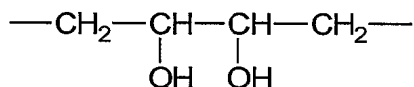
Der Folienschlauch bzw. –umschlag fixiert die Füllung der Kavität und sichert diese gegen Herausfallen bei weiterer Verpackung, Transport und Handhabung. Je nach Aggregatzustand der Füllung und – bei festen Füllungen – je nach Größe der Füllung muß die Folie mehr oder weniger stramm auf dem Formkörper sitzen, um eine sichere Abdichtung zu gewährleisten. Enthält die Kavität nur grobe Partikel als Füllung, so genügt ein Sitz des Folienschlauches bzw. –umschlages, der ein Abrutschen der Folie verhindert. Bei feinteiligen oder flüssigen Füllungen ist hingegen ein möglichst strammer Sitz erforderlich. Insgesamt sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen der Abstand zwischen dem befüllten Basisformkörper und dem Folienschlauch oder –umschlag über die gesamte Auflagefläche der Folie 0,1 bis 500 μm , vorzugsweise 0,5 bis 200 μm , besonders bevorzugt 1 bis 150 μm und insbesondere 2 bis 100 μm , beträgt.

In erfindungsgemäß bevorzugten Verfahren besteht die Folie, aus der der Schlauch bzw. der Umschlag gebildet wird, aus einem wasserlöslichen Polymer oder Polymerblend. Die als Folienmaterialien eingesetzten Polymere können aus einem einzelnen Material oder einem Blend verschiedener Materialien bestehen. Bevorzugte Folienmaterialien stammen aus der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL) und/oder PVAL-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Polyethylenglykol, Gelatine und/oder Copolymere sowie deren Mischungen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polyvinylalkohole besonders bevorzugt. „Polyvinylalkohole“ (Kurzzeichen PVAL, gelegentlich auch PVOH) ist dabei die Bezeichnung für Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Anteilen (ca. 2%) auch Struktureinheiten des Typs



enthalten.

Handelsübliche Polyvinylalkohole, die als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 100 bis 2500 (Molmassen von ca. 4000 bis 100.000 g/mol) angeboten werden, haben Hydrolysegrade von 98–99 bzw. 87–89 Mol-%, enthalten also noch einen Restgehalt an Acetyl-Gruppen. Charakterisiert werden die Polyvinylalkohole von Seiten der Hersteller durch Angabe des Polymerisationsgrades des Ausgangspolymeren, des Hydrolysegrades, der Verseifungszahl bzw. der Lösungsviskosität.

Polyvinylalkohole sind abhängig vom Hydrolysegrad löslich in Wasser und wenigen stark polaren organischen Lösungsmitteln (Formamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid); von (chlorierten) Kohlenwasserstoffen, Estern, Fetten und Ölen werden sie nicht angegriffen. Polyvinylalkohole werden als toxikologisch unbedenklich eingestuft und sind biologisch zumindest teilweise abbaubar. Die Wasserlöslichkeit kann man durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure od. Borax verringern. Polyvinylalkohol ist weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, läßt jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß das Folienmaterial Polyvinylalkohole und/oder PVAL-Copolymere umfaßt, deren Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt.

Vorzugsweise werden Polyvinylalkohole eines bestimmten Molekulargewichtsbereichs eingesetzt, wobei erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt sind, bei denen die Folie Polyvinylalkohole und/oder PVAL-Copolymere umfaßt, deren Molekulargewicht im Bereich von 3.500 bis 100.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 10.000 bis 90.000 g mol^{-1} , besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 g mol^{-1} und insbesondere von 13.000 bis 70.000 g mol^{-1} liegt.

Der Polymerisationsgrad solcher bevorzugten Polyvinylalkohole liegt zwischen ungefähr 200 bis ungefähr 2100, vorzugsweise zwischen ungefähr 220 bis ungefähr 1890, besonders bevorzugt zwischen ungefähr 240 bis ungefähr 1680 und insbesondere zwischen ungefähr 260 bis ungefähr 1500.

Erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß die Folie Polyvinylalkohole und/oder PVAL-Copolymere umfaßt, deren durchschnittlicher Polymerisationsgrad zwischen 80 und 700, vorzugsweise zwischen 150 und 400, besonders bevorzugt zwischen 180 bis 300 liegt und/oder deren Molekulargewichtsverhältnis $\text{MG}(50\%)$ zu $\text{MG}(90\%)$ zwischen 0,3 und 1, vorzugsweise zwischen 0,4 und 0,8 und insbesondere zwischen 0,45 und 0,6 liegt.

Die vorstehend beschriebenen Polyvinylalkohole sind kommerziell breit verfügbar, beispielsweise unter dem Warenzeichen Mowiol® (Clariant). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete Polyvinylalkohole sind beispielsweise Mowiol® 3-83, Mowiol® 4-88, Mowiol® 5-88 sowie Mowiol® 8-88.

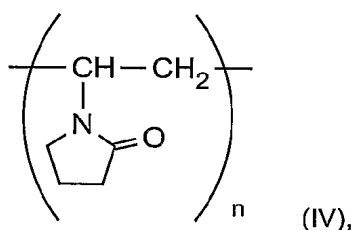
Weitere als Folienmaterialien besonders geeignete Polyvinylalkohole sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen:

Bezeichnung	Hydrolysegrad [%]	Molmasse [kDa]	Schmelzpunkt [°C]
Airvol® 205	88	15 – 27	230
Vinex® 2019	88	15 – 27	170
Vinex® 2144	88	44 – 65	205
Vinex® 1025	99	15 – 27	170
Vinex® 2025	88	25 – 45	192
Gohsefimer® 5407	30 – 28	23.600	100
Gohsefimer® LL02	41 - 51	17.700	100

Weitere als Material für die Folie geeignete Polyvinylalkohole sind ELVANOL® 51-05, 52-22, 50-42, 85-82, 75-15, T-25, T-66, 90-50 (Warenzeichen der Du Pont), ALCOTEX® 72.5, 78, B72, F80/40, F88/4, F88/26, F88/40, F88/47 (Warenzeichen der Harlow Chemical Co.), Gohsenol® NK-

05, A-300, AH-22, C-500, GH-20, GL-03, GM-14L, KA-20, KA-500, KH-20, KP-06, N-300, NH-26, NM11Q, KZ-06 (Warenzeichen der Nippon Gohsei K.K.). Auch geeignet sind ERKOL-Typen von Wacker.

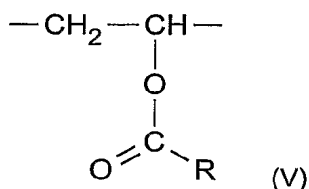
Eine weiter bevorzugte Gruppe wasserlöslicher Polymere, die erfindungsgemäß als Folienmaterial dienen kann, sind die Polyvinylpyrrolidone. Diese werden beispielsweise unter der Bezeichnung Luviskol® (BASF) vertrieben. Polyvinylpyrrolidone [Poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone)], Kurzzeichen PVP, sind Polymere der allg. Formel (IV)



die durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon nach Verfahren der Lösungs- oder Suspensionspolymerisation unter Einsatz von Radikalbildnern (Peroxide, Azo-Verbindungen) als Initiatoren hergestellt werden. Die ionische Polymerisation des Monomeren liefert nur Produkte mit niedrigen Molmassen. Handelsübliche Polyvinylpyrrolidone haben Molmassen im Bereich von ca. 2500–750000 g/mol, die über die Angabe der K-Werte charakterisiert werden und – K-Wert-abhängig – Glasübergangstemperaturen von 130–175° besitzen. Sie werden als weiße, hygroskopische Pulver oder als wäßrige. Lösungen angeboten. Polyvinylpyrrolidone sind gut löslich in Wasser und einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln (Alkohole, Ketone, Eisessig, Chlorkohlenwasserstoffe, Phenole u.a.).

Geeignet sind auch Copolymere des Vinylpyrrolidons mit anderen Monomeren, insbesondere Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere, wie sie beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviskol® (BASF) vertrieben werden. Luviskol® VA 64 und Luviskol® VA 73, jeweils Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, sind besonders bevorzugte nichtionische Polymere.

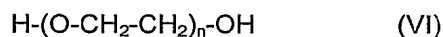
Die Vinylester-Polymere sind aus Vinylestern zugängliche Polymere mit der Gruppierung der Formel (V)



als charakteristischem Grundbaustein der Makromoleküle. Von diesen haben die Vinylacetat-Polymere ($R = CH_3$) mit Polyvinylacetaten als mit Abstand wichtigsten Vertretern die größte technische Bedeutung.

Die Polymerisation der Vinylester erfolgt radikalisch nach unterschiedlichen Verfahren (Lösungspolymerisation, Suspensionspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Substanzpolymerisation.). Copolymere von Vinylacetat mit Vinylpyrrolidon enthalten Monomereinheiten der Formeln (IV) und (V)

Weitere geeignete wasserlösliche Polymere sind die Polyethylenglykole (Polyethylenoxide), die kurz als PEG bezeichnet werden. PEG sind Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel (VI)



genügen, wobei n Werte zwischen 5 und > 100.000 annehmen kann.

PEGs werden technisch hergestellt durch anionische Ringöffnungspolymerisation von Ethylenoxid (Oxiran) meist in Gegenwart geringer Mengen Wasser. Sie haben je nach Reaktionsführung Molmassen im Bereich von ca. 200–5 000 000 g/mol, entsprechend Polymerisationsgraden von ca. 5 bis $>100\,000$.

Die Produkte mit Molmassen $< ca. 25\,000$ g/mol sind bei Raumtemperatur flüssig und werden als eigentliche Polyethylenglycole, Kurzzeichen PEG, bezeichnet. Diese kurzkettigen PEGs können insbesondere anderen wasserlöslichen Polymeren, z.B. Polyvinylalkoholen oder Celluloseethern als Weichmacher zugesetzt werden. Die erfindungsgemäß einsetzbaren, bei Raumtemperatur festen Polyethylenglycole werden als Polyethylenoxide, Kurzzeichen PEOX, bezeichnet. Hochmolekulare Polyethylenoxide besitzen eine äußerst niedrige Konzentration an reaktiven Hydroxy-Endgruppen und zeigen daher nur noch schwache Glykol-Eigenschaften.

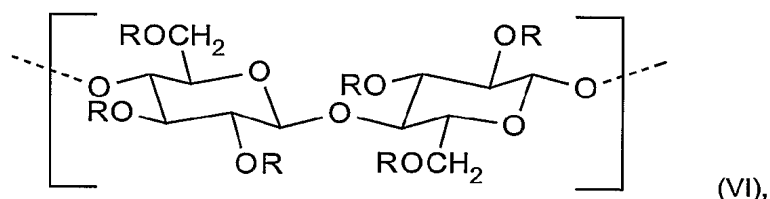
Weiter als Folienmaterial geeignet ist erfindungsgemäß auch Gelatine, wobei diese vorzugsweise mit anderen Polymeren zusammen eingesetzt wird. Gelatine ist ein Polypeptid (Molmasse: ca. 15.000 bis >250.000 g/mol), das vornehmlich durch Hydrolyse des in Haut und Knochen von Tieren enthaltenen Kollagens unter sauren oder alkalischen Bedingungen gewonnen wird. Die Aminosäuren-Zusammensetzung der Gelatine entspricht weitgehend der des Kollagens, aus dem sie gewonnen wurde und variiert in Abhängigkeit von dessen Provenienz. Die Verwendung von Gelatine als wasserlösliches Hüllmaterial ist insbesondere in der Pharmazie in Form von Hart- oder Weichgelatine kapseln äußerst weit verbreitet. In Form von Folien findet Gelatine wegen

ihres im Vergleich zu den vorstehend genannten Polymeren hohen Preises nur geringe Verwendung.

Weitere erfindungsgemäß als Folienmaterial geeignete wasserlösliche Polymere werden nachstehend beschrieben:

- Celluloseether, wie Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, wie sie beispielsweise unter den Warenzeichen Culminal® und Benecel® (AQUALON) vertrieben werden.

Celluloseether lassen sich durch die allgemeine Formel (VI) beschreiben,



in R für H oder einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aryl- oder Alkylarylrest steht. In bevorzugten Produkten steht mindestens ein R in Formel (III) für $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$. Celluloseether werden technisch durch Veretherung von Alkalicellulose (z.B. mit Ethylenoxid) hergestellt. Celluloseether werden charakterisiert über den durchschnittlichen Substitutionsgrad DS bzw. den molaren Substitutionsgrad MS, die angeben, wieviele Hydroxy-Gruppen einer Anhydroglucose-Einheit der Cellulose mit dem Veretherungsreagens reagiert haben bzw. wieviel mol des Veretherungsreagens im Durchschnitt an eine Anhydroglucose-Einheit angelagert wurden. Hydroxyethylcellulosen sind ab einem DS von ca. 0,6 bzw. einem MS von ca. 1 wasserlöslich. Handelsübliche Hydroxyethyl- bzw. Hydroxypropylcellulosen haben Substitutionsgrade im Bereich von 0,85–1,35 (DS) bzw. 1,5–3 (MS). Hydroxyethyl- und -propylcellulosen werden als gelblich-weiße, geruch- und geschmacklose Pulver in stark unterschiedlichen Polymerisationsgraden vermarktet. Hydroxyethyl- und -propylcellulosen sind in kaltem und heißem Wasser sowie in einigen (wasserhaltigen) organischen Lösungsmitteln löslich, in den meisten (wasserfreien) organischen Lösungsmitteln dagegen unlöslich; ihre wäßrigen Lösungen sind relativ unempfindlich gegenüber Änderungen des pH-Werts oder Elektrolyt-Zusatz.

Weitere erfindungsgemäß geeignete Polymere sind wasserlösliche Amphopolymere. Unter dem Oberbegriff Ampho-Polymere sind amphotere Polymere, d.h. Polymere, die im Molekül sowohl freie Aminogruppen als auch freie $-\text{COOH}-$ oder $\text{SO}_3\text{H}-$ Gruppen enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind, zwitterionische Polymere, die im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und $-\text{COO}^-$ oder $-\text{SO}_3^-$ -Gruppen enthalten, und solche Polymere zusammengefaßt,

die -COOH- oder SO₃H-Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten. Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß einsetzbares Amphopolymer ist das unter der Bezeichnung Amphomer[®] erhältliche Acrylharz, das ein Copolymer aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern darstellt. Ebenfalls bevorzugte Amphopolymere setzen sich aus ungesättigten Carbonsäuren (z.B. Acryl- und Methacrylsäure), kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren (z.B. Acrylamidopropyl-trimethyl-ammoniumchlorid) und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren zusammen Terpolymere von Acrylsäure, Methylacrylat und Methacrylamidopropyltrimoniumchlorid, wie sie unter der Bezeichnung Merquat[®]2001 N im Handel erhältlich sind, sind erfindungsgemäß besonders bevorzugte Ampho-Polymere. Weitere geeignete amphotere Polymere sind beispielsweise die unter den Bezeichnungen Amphomer[®] und Amphomer[®] LV-71 (DELFT NATIONAL) erhältlichen Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere.

Erfindungsgemäß geeignete wasserlösliche anionische Polymere sind u. a.:

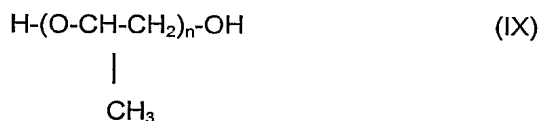
- Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Resyn[®] (NATIONAL STARCH), Luviset[®] (BASF) und Gafset[®] (GAF) im Handel sind. Diese Polymere weisen neben Monomereinheiten der vorstehend genannten Formel (II) auch Monomereinheiten der allgemeinen Formel (VII) auf:



- Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, erhältlich beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviflex[®] (BASF). Ein bevorzugtes Polymer ist das unter der Bezeichnung Luviflex[®] VBM-35 (BASF) erhältliche Vinylpyrrolidon/Acrylat-Terpolymere.
 - Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.Butylacrylamid-Terpolymere, die beispielsweise unter der Bezeichnung Ultrahold[®] strong (BASF) vertrieben werden.
 - Pfpföpolymere aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polyalkylenglycolen
- Solche gepfropften Polymere von Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch mit anderen copolymerisierbaren Verbindungen auf Polyalkylenglycolen werden durch Polymerisation in der Hitze in homogener Phase dadurch erhalten, daß man die Polyalkylenglycole in die Monomeren der Vinylester, Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure, in Gegenwart von Radikalbildner einrührt.

Als geeignete Vinylester haben sich beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylbenzoat und als Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure diejenigen, die mit aliphatischen Alkoholen mit niedrigem Molekulargewicht, also insbesondere Ethanol, Propanol, Isopropanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-Propanol, 2-Methyl-2-Propanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 2,2-Dimethyl-1-Propanol, 3-Methyl-1-butanol; 3-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-1-Butanol, 1-Hexanol, erhältlich sind, bewährt.

Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der allgemeinen Formel IX



genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Propylenglycol) und mehreren tausend annehmen kann. Technisch bedeutsam sind hier insbesondere Di-, Tri- und Tetrapropylenglycol, d.h. die Vertreter mit n=2, 3 und 4 in Formel VI.

Insbesondere können die auf Polyethylenglycole gepfropften Vinylacetatcopolymeren und die auf Polyethylenglycole gepfropften Polymeren von Vinylacetat und Crotonsäure eingesetzt werden.

- gepfropfte und vernetzte Copolymere aus der Copolymerisation von
 - i) mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
 - ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
 - iii) von Polyethylenglycol und
 - iv) einem Vernetzter

Das verwendete Polyethylenglycol weist ein Molekulargewicht zwischen 200 und mehreren Millionen, vorzugsweise zwischen 300 und 30.000, auf.

Die nicht-ionischen Monomeren können von sehr unterschiedlichem Typ sein und unter diesen sind folgende bevorzugt: Vinylacetat, Vinylstearat, Vinyllaurat, Vinylpropionat, Allylstearat, Allyllaurat, Diethylmaleat, Allylacetat, Methylmethacrylat, Cetylvinylether, Stearylvinylether und 1-Hexen.

Die nicht-ionischen Monomeren können gleichermaßen von sehr unterschiedlichen Typen sein, wobei unter diesen besonders bevorzugt Crotonsäure, Allyloxyessigsäure, Vinyllessigsäure, Maleinsäure, Acrylsäure und Methacrylsäure in den Pfropfpolymeren enthalten sind.

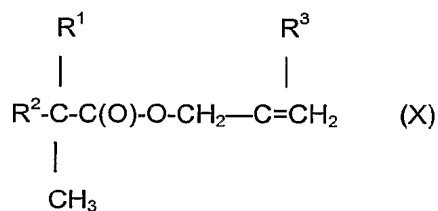
Als Vernetzter werden vorzugsweise Ethylenglycoldimethacrylat, Diallylphthalat, ortho-, meta- und para-Divinylbenzol, Tetraallyloxyethan und Polyallylsaccharosen mit 2 bis 5 Allylgruppen pro Molekül Saccharin.

Die vorstehend beschriebenen gepropften und vernetzten Copoymere werden vorzugsweise gebildet aus:

- i) 5 bis 85 Gew.-% mindesten eine Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
 - ii) 3 bis 80 Gew.-% mindestens eines Monomeren vom ionischen Typ,
 - iii) 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Polyethylenglycol und
 - iv) 0,1 bis 8 Gew.-% eines Vernetzers, wobei der Prozentsatz des Vernetzers durch das Verhältnis der Gesamtgewichte von i), ii) und iii) ausgebildet ist.
- durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltene Copolymere:
- i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,
 - ii) ungesättigte Carbonsäuren,
 - iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C₈₋₁₈-Alkohols

Unter kurzkettigen Carbonsäuren bzw. Alkoholen sind dabei solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen zu verstehen, wobei die Kohlenstoffketten dieser Verbindungen gegebenenfalls durch zweibindige Heterogruppen wie -O-, -NH-, -S_ unterbrochen sein können.

- Terpolymere aus Crotonsäure, Vinylacetat und einem Allyl- oder Methallylester
- Diese Terpolymere enthalten Monomereinheiten der allgemeinen Formeln (IV) und (VI) (siehe oben) sowie Monomereinheiten aus einem oder mehreren Allyl- oder Methallyestern der Formel X:



worin R³ für -H oder -CH₃, R² für -CH₃ oder -CH(CH₃)₂ und R¹ für -CH₃ oder einen gesättigten geradkettigen oder verzweigten C₁₋₆-Alkylrest steht und die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R¹ und R² vorzugsweise 7, 6, 5, 4, 3 oder 2 ist.

Die vorstehend genannten Terpolymeren resultieren vorzugsweise aus der Copolymerisation von 7 bis 12 Gew.-% Crotonsäure, 65 bis 86 Gew.-%, vorzugsweise 71

bis 83 Gew.-% Vinylacetat und 8 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 17 Gew.-% Allyl- oder Methallylresten der Formel VII.

- Tetra- und Pentapolymere aus
 - i) Crotonsäure oder Allyloxyessigsäure
 - ii) Vinylacetat oder Vinylpropionat
 - iii) verzweigten Allyl- oder Methallylestern
 - iv) Vinylethern, Vinylestern oder geradkettigen Allyl- oder Methallylestern
- Crotonsäure-Copolymere mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Ethylen, Vinylbenzol, Vinymethylether, Acrylamid und deren wasserlöslicher Salze
- Terpolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylestern einer gesättigten aliphatischen in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure.

Weitere, bevorzugt erfindungsgemäß als Folienmaterial einsetzbare Polymere sind kationische Polymere. Unter den kationischen Polymeren sind dabei die permanent kationischen Polymere bevorzugt. Als „permanent kationisch“ werden erfindungsgemäß solche Polymere bezeichnet, die unabhängig vom pH-Wert eine kationische Gruppe aufweisen. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten.

Bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat® und Polymer JR® im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat® H 100, Celquat® L 200 und Polymer JR® 400 sind bevorzugte quaternisierte Cellulose-Derivate.
- Polysiloxane mit quaternären Gruppen, wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80),
- Kationische Guar-Derivate, wie insbesondere die unter den Handelsnamen Cosmedia® Guar und Jaguar® vertiebenen Produkte,
- Polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat® 100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)) und Merquat® 550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere.
- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-

Dimethylaminomethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat®734 und Gafquat®755 im Handel erhältlich.

- Vinylpyrrolidon-Methimidazoliumchlorid-Copolymere, wie sie unter der Bezeichnung Luviquat® angeboten werden.
 - quaternierter Polyvinylalkohol
- sowie die unter den Bezeichnungen
- Polyquaternium 2,
 - Polyquaternium 17,
 - Polyquaternium 18 und
 - Polyquaternium 27

bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette. Die genannten Polymere sind dabei nach der sogenannten INCI-Nomenklatur bezeichnet, wobei sich detaillierte Angaben im CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997, finden, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

Erfindungsgemäß bevorzugte kationische Polymere sind quaternisierte Cellulose-Derivate sowie polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere. Kationische Cellulose-Derivate, insbesondere das Handelsprodukt Polymer®JR 400, sind ganz besonders bevorzugte kationische Polymere.

Zusammen mit dem Formkörper, der mindestens eine Kavität aufweist, bildet die mit dem Formkörper haftfest verbundene Folie die erfindungsgemäß hergestellten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper. Im Falle von verschlossenen Muldenformkörpern erinnert der Aufbau der erfindungsgemäß hergestellten Formkörper an eine „Trommel“, bei der eine Kavität durch eine Folie verschlossen ist.

Bei der Einarbeitung flüssiger, gelförmiger oder pastöser Aktivsubstanzen oder Aktivsubstanzgemische muß die Zusammensetzung des Formkörpers und der Folie auf die Füllung abgestimmt werden, um eine vorzeitige Zerstörung der Folie oder einen Verlust an Aktivsubstanz durch den Formkörper hindurch zu vermeiden. Dies ist bei der Einarbeitung fester Substanzen in die Kavität nur in untergeordnetem Maße (chemische Unverträglichkeiten) erforderlich, so daß bevorzugt hergestellte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper weitere Aktivsubstanz in Partikelform, vorzugsweise in pulverförmiger, granularer, extrudierter, pelletierter, geprüllter, geschuppter oder tablettierter Form, enthalten.

Die durch die Folie verschlossene Kavität kann dabei vollständig mit weiterer Aktivsubstanz gefüllt sein. Es ist aber ebenfalls möglich, die Kavität vor dem Verschließen nur teilweise zu füllen, um

auf diese Weise eine Bewegung der eingefüllten Partikel oder Flüssigkeiten innerhalb der Kavität zu ermöglichen. Besonders bei der Befüllung mit regelmäßig geformten größeren Partikeln lassen sich reizvolle optische Effekte verwirklichen. Hierbei sind Herstellverfahren für Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen das Volumenverhältnis von dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum zu der in diesem Raum enthaltenen Aktivsubstanz 1:1 bis 100:1, vorzugsweise 1,1:1 bis 50:1, besonders bevorzugt 1,2:1 bis 25:1 und insbesondere 1,3:1 bis 10:1 beträgt. In dieser Terminologie bedeutet ein Volumenverhältnis von 1:1, daß die Kavität vollständig ausgefüllt ist.

In Abhängigkeit von der Größe der Kavität, der Dichte des Formkörpers, der Dichte der Aktivsubstanz in der Kavität und des Füllgrades der Kavität kann der Anteil der weiteren Aktivsubstanz in der Kavität unterschiedliche Anteile am Gesamtformkörper ausmachen. Hierbei ist die Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern bevorzugt, bei denen das Gewichtsverhältnis von Formkörper zu der in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltenen Aktivsubstanz 1:1 bis 100:1, vorzugsweise 2:1 bis 80:1, besonders bevorzugt 3:1 bis 50:1 und insbesondere 4:1 bis 30:1 beträgt. Bei dem vorstehend definierten Gewichtsverhältnis handelt es sich um das Verhältnis der Masse des unbefüllten Formkörpers („Basisformkörpers“) zur Masse der Füllung. Die Masse der Folie wird bei dieser Berechnung nicht mit berücksichtigt.

Durch geeignete Konfektionierung von Formkörper und Folienmaterial kann der Zeitpunkt, zu dem die in der Kavität enthaltene Substanz freigesetzt wird, vorbestimmt werden. Beispielsweise kann die Folie quasi schlagartig löslich sein, so daß die in der Kavität enthaltene Aktivsubstanz gleich zu Beginn des Wasch- oder Reinigungsgangs in die Wasch- bzw. Reinigungsflotte dosiert wird. Alternativ hierzu kann die Folie so schlecht löslich sein, daß erst der Formkörper aufgelöst wird und die in der Kavität enthaltene Aktivsubstanz hierdurch freigesetzt wird.

Abhängig von diesem Freisetzungsmechanismus lassen sich beispielsweise Formkörper realisieren, bei denen die in der Kavität enthaltene Aktivsubstanz in der Reinigungsflotte gelöst vorliegt, bevor die Bestandteile des Formkörpers gelöst sind, oder nachdem dies geschehen ist. So ist einerseits die Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sich die in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltene Aktivsubstanz schneller löst als der Basisformkörper.

Aber auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen sich die in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltene Aktivsubstanz langsamer löst als der Basisformkörper, sind bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

Um die Beschleunigung der befüllten Formkörper so zu gestalten, daß ein Austreten von Füllung auf die Formkörperoberseite verhindert wird, empfiehlt es sich, entsprechende konstruktive Maßnahmen zu ergreifen. Da Füllstationen und Folieneinschlagautomat zumeist stationär sind, muß die Vorrichtung, die die Formkörper bewegt, geeignet ausgestaltet werden. Hier sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen die in Schritt a) hergestellten Basisformkörper auf einem Transportband den Füll- bzw. Folieneinschlagstationen zugeführt werden, wobei das Transportband eine Vorschubgeschwindigkeit von 0,01 bis 1 m/s, vorzugsweise von 0,02 bis 0,5 m/s, besonders bevorzugt von 0,03 bis 0,3 m/s und insbesondere von 0,05 bis 0,2 m/s aufweist.

Die Befüllung der Formkörper mit Aktivsubstanz(en), d.h. mit Flüssigkeit(en) und/oder partikelförmigen Zubereitungen, erfolgt vorzugsweise in der Art, daß mehrere Basisformkörper gleichzeitig befüllt werden. Hier sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen die Befüllung der Basisformkörper mittels einer Füllanlage erfolgt, welche mit 5 bis 30 Takten pro Minute, vorzugsweise mit 10 bis 25 Takten pro Minute und insbesondere mit 15 bis 20 Takten pro Minute arbeitet.

Wie bereits vorstehend beschrieben, ist je nach Art der Füllung ein mehr oder minder strammer Sitz der Folie um den befüllten Formkörper erforderlich. Bei kritischen (insbesondere flüssigen oder feinteiligen) Füllungen kann ein Austreten der Füllung noch sicherer verhindert werden, wenn die Folie zusätzlich zum Einschlagen um den Formkörper an der Oberseite des Basisformkörpers befestigt, vorzugsweise angeklebt wird. Der Klebstoffauftrag kann beispielsweise durch Auftragswalzen erfolgen, welche auf einer Seite kontinuierlich mit Klebstoff versehen werden. Die Formkörperoberseite bzw. die Folienunterseite wird dann an der sich drehenden Auftragswalze vorbeigeführt und so mit Klebstoff versehen. Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht daher vor, daß die Oberseite der befüllten Basisformkörper mittels Auftragswalzen mit Klebstoff versehen wird.

Bei tablettierte Basisformkörpern ist die Tablettenoberfläche je nach Zusammensetzung und Herstellung der Basisformkörper mehr oder minder rau, so daß der Klebstoffauftrag auf die Formkörperoberseite technisch schwierig sein kann. Zudem können Pulverreste auf der Tablettenoberfläche die Klebstoffwalze verschmutzen und den Anlagenlauf sowie die Haftung der Folie auf dem Formkörper beeinträchtigen. Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht daher vor, die Klebstoffe berührungsfrei auf die Formkörperoberseite aufzubringen. Alternativ zum Einsatz von Auftragswalzen kann daher auch eine Gießanlage eingesetzt werden, welche eine Klebstoffnaht um die befüllte Kavität gießt bzw. spritzt. Da ein direkter Kontakt der Maschine zur Basisformkörperoberfläche hier nicht nötig ist, ist diese

Verfahrensvariante eine weitere Möglichkeit, die oben geschilderten Probleme bei rauen oder „staubigen“ Basisformkörpern zu umgehen.

Erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugte Verfahren sind daher dadurch gekennzeichnet, daß die Oberseite der befüllten Basisformkörper mittels einer Gießanlage, die computergesteuert eine beliebige Linienform auf die Oberfläche gießen kann, mit Klebstoff versehen wird.

Als Klebstoffe lassen sich Stoffe einsetzen die den Formkörperflächen, auf die sie aufgetragen werden, eine ausreichende Haftfähigkeit verleihen, damit die im nachfolgenden Verfahrensschritt aufgetragenen Folien dauerhaft an der Fläche haften. Prinzipiell bieten sich hier die in der einschlägigen Klebstoffliteratur und insbesondere in den Monographien hierzu erwähnten Substanzen an, wobei im Rahmen der vorliegenden Erfindung dem Aufbringen von Schmelzen, welche bei erhöhter Temperatur haftvermittelnd wirken, nach Abkühlung aber nicht mehr klebrig, sondern fest sind, eine besondere Bedeutung zukommt.

Besonders bevorzugte Klebstoffe sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Lösungen von Polyvinylalkoholen (siehe oben) sowie Dispersionen von Polyacrylaten. Die pro Formkörper aufgetragene Klebstoffmenge kann in Abhängigkeit von der Größe des Formkörpers, seiner Zusammensetzung und seiner Oberflächenrauigkeit variieren und beträgt in bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren 0,05 bis 0,3 Gramm pro Tablette.

Ein strammer Sitz der Folie kann alternativ oder zusätzlich dadurch erreicht werden, daß die Folie nach dem Umlegen des Folienschlauches bzw. -umschlages auf die Tablette aufgeschrumpft wird, was beispielsweise mittels Heißluft oder Infrarotbestrahlung erreicht werden kann. Erfindungsgemäß bevorzugte Verfahren sind daher dadurch gekennzeichnet, daß als Folie(n) für den Schlauch bzw. Umschlag vorgereckte Folien eingesetzt werden, die nach dem Umlegen um den befüllten Basisformkörper auf ihn aufgeschrumpft werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindungsmeldung sind Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper aus verdichtetem, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel, umfassend mindestens eine Kavität, deren Öffnung(en) mit einer Folie verschlossen ist/sind, wobei die Folie den Formkörper schlauch- bzw. umschlagartig umgibt.

Bezüglich Inhaltsstoffen der Basisformkörper, der Kavitätsfüllung sowie bezüglich der Verteilung der Inhaltsstoffe sowie physikalischen Parametern der Inhaltsstoffe oder der Folie kann auf die vorstehenden Ausführungen verwiesen werden.

Auch zur Form der erfindungsgemäßen Formkörper kann auf die obigen Ausführungen verwiesen werden. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper weisen eine orthorhombische Grundform auf, wobei die Folie den Formkörper nur an vier der sechs Seiten bedeckt.

„Orthorhombische Grundform“ bedeutet dabei, daß der Formkörper bei Aufsicht von jeder Seite eine annähernd rechteckige Fläche zeigt. Insbesondere angefasste oder abgerundete Kanten, die streng genommen dazu führen, daß der Formkörper kein Orthorhombus ist, führen im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht aus einer orthorhombischen Grundform heraus. Der Begriff schließt weiterhin höhere Symmetrien ein. So sind auch tetragonale Grundformen (das Rechteck der Seitenansicht wird bei zwei Ansichten zum Quadrat sowie kubische Grundformen (alle sechs Seiten sind in der Seitenansicht quadratisch) in den Begriff eingeschlossen.

Beispielhafte erfindungsgemäße Formkörper werden in den beiliegenden Abbildungen gezeigt. Dabei zeigen:

Figur 1a eine Aufsicht auf einen erfindungsgemäßen tablettierten Formkörper in orthorhombischer Grundform mit einer kreisrunden Mulde.

Figur 1b eine perspektivische Ansicht des Formkörpers aus Figur 1a. Gut zu erkennen ist, daß die Tablette zweischichtig ist, und daß der Folienumschlag die Stirnseiten der Tablette nicht bedeckt, so daß nur vier der sechs Formkörperseiten von Folie bedeckt sind.

Figur 1c eine Seitenansicht auf die Stirnseite des erfindungsgemäßen Formkörpers aus Figur 1a.

Figur 1d eine Seitenansicht auf die Längsseite des erfindungsgemäßen Formkörpers aus Figur 1a. Zur Übersicht ist die nicht sichtbare Mulde anskizziert. Gut zu erkennen ist, daß die Tablette zweischichtig ist, und daß der Folienumschlag die Stirnseiten der Tablette nicht bedeckt, so daß nur vier der sechs Formkörperseiten von Folie bedeckt sind.

Figur 1e einen Senkrechtschnitt mittig durch den erfindungsgemäßen Formkörper aus Figur 1a parallel zur Stirnseite.

Figur 2a eine Aufsicht auf einen erfindungsgemäßen tablettierten Formkörper in orthorhombischer Grundform mit einer rechteckigen Mulde.

Figur 2b eine perspektivische Ansicht des Formkörpers aus Figur 2a. Gut zu erkennen ist, daß die Tablette zweischichtig ist, und daß der Folienumschlag die Stirnseiten der Tablette nicht bedeckt, so daß nur vier der sechs Formkörperseiten von Folie bedeckt sind.

Figur 2c eine Seitenansicht auf die Stirnseite des erfindungsgemäßen Formkörpers aus Figur 2a.

Figur 2d eine Seitenansicht auf die Längsseite des erfindungsgemäßen Formkörpers aus Figur 2a. Zur Übersicht ist die nicht sichtbare Mulde anskizziert. Gut zu erkennen ist, daß die Tablette zweischichtig ist, und daß der Folienumschlag die Stirnseiten der Tablette nicht bedeckt, so daß nur vier der sechs Formkörperseiten von Folie bedeckt sind.

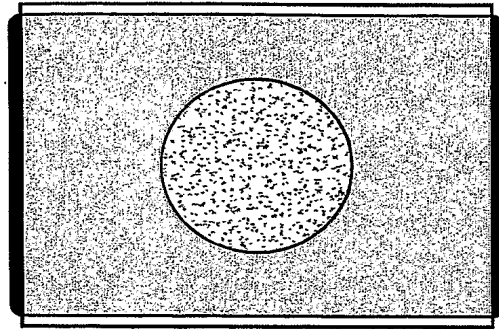
Figur 2e einen Senkrechtschnitt mittig durch den erfindungsgemäßen Formkörper aus Figur 2a parallel zur Stirnseite.

Patentansprüche:

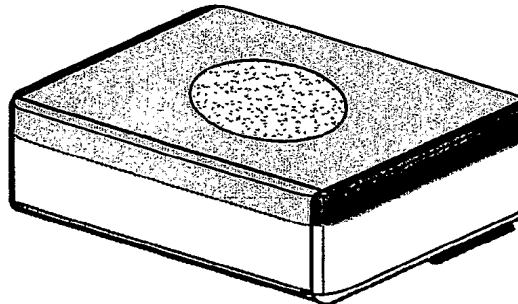
1. Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern durch
 - d) Herstellung einer offenen Hohlform („Basisformkörper“), welche mindestens eine Kavität aufweist;
 - e) Einfüllen einer oder mehrerer Aktivsubstanzen in flüssiger, gelförmiger, pastöser oder fester Form in die besagte(n) Kavität(en),
 - f) Verschließen der Öffnungen der (befüllten) Kavitäten mit einer Folie,
dadurch gekennzeichnet, daß
ein Folienschlauch oder –umschlag hergestellt wird, welcher um die befüllte Tablette gelegt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der offenen Hohlform in Schritt a) das Verpressen eines teilchenförmigen Vorgemischs zu einem verpreßten Teil (Basisformkörper), der mindestens eine Kavität aufweist, umfaßt
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der offenen Hohlform in Schritt a) durch Tiefziehen und/oder Gießen und/oder Spritzgießen und/oder Blasformen eines wasserlöslichen oder –dispergierbaren Polymers oder Polymergemisches erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Länge des Folienschlauches oder –umschlages maximal der Länge der einzuschlagenden Tablette entspricht.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie, aus der der Schlauch bzw. der Umschlag gebildet wird, aus einem wasserlöslichen Polymer oder Polymerblend besteht.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstand zwischen dem befüllten Basisformkörper und dem Folienschlauch oder –umschlag über die gesamte Auflagefläche der Folie 0,1 bis 500 μm , vorzugsweise 0,5 bis 200 μm , besonders bevorzugt 1 bis 150 μm und insbesondere 2 bis 100 μm , beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, die Oberseite der befüllten Basisformkörper vor dem Umlegen des Schlauches bzw. Umschlages mittels Auftragswalzen mit Klebstoff versehen wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberseite der befüllten Basisformkörper vor dem Umlegen des Schlauches bzw. Umschlags mittels einer Gießanlage, die computergesteuert eine beliebige Linienform auf die Oberfläche gießen kann, mit Klebstoff versehen wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Folie(n) für den Schlauch bzw. Umschlag vorgereckte Folien eingesetzt werden, die nach dem Umlegen um den befüllten Basisformkörper auf ihn aufgeschrumpft werden.
10. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper aus verdichtetem, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel, umfassend mindestens eine Kavität, deren Öffnung(en) mit einer Folie verschlossen ist/sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie den Formkörper schlauch- bzw. umschlagartig umgibt.
11. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß er eine orthorhombische Grundform aufweist und die Folie den Formkörper nur an vier der sechs Seiten bedeckt.

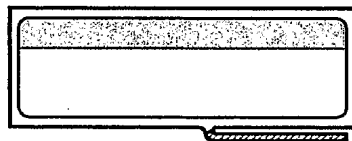
Figur 1



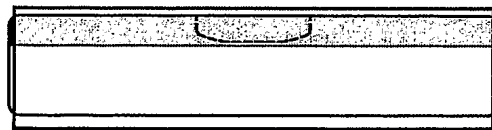
Figur 1a



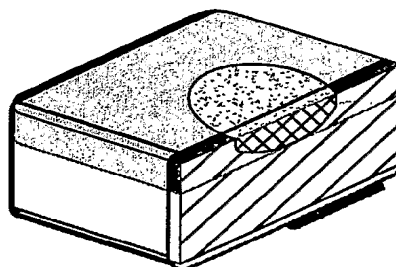
Figur 1b



Figur 1c

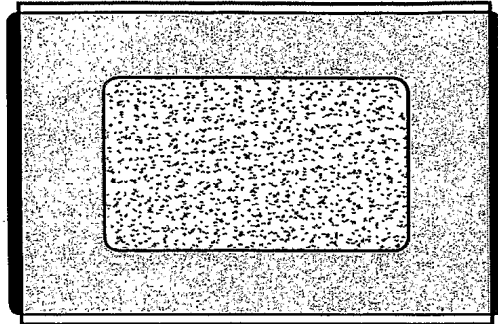


Figur 1d

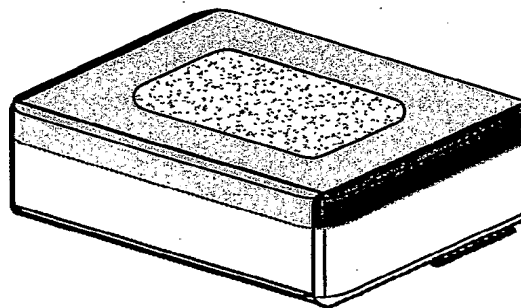


Figur 1e

Figur 2



Figur 2a



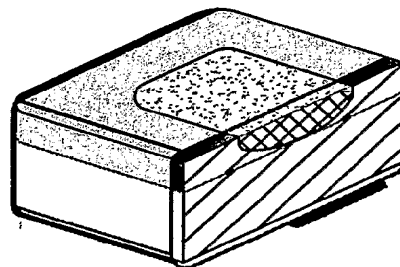
Figur 2b



Figur 2c



Figur 2d



Figur 2e

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/12621

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 199 32 765 A (HENKEL KGAA) 18 January 2001 (2001-01-18) cited in the application claims	1-11
A	DE 100 62 582 A (HENKEL KGAA) 27 June 2002 (2002-06-27) claims	1-11
A	DE 199 57 737 A (HENKEL KGAA) 7 June 2001 (2001-06-07) claims 1-15	1-11
A	EP 0 716 144 A (UNILEVER) 12 June 1996 (1996-06-12) claims	1
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 February 2004

Date of mailing of the international search report

18/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Serbetsoglou, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/12621

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 198 22 973 A (HENKEL KGAA) 2 December 1999 (1999-12-02) cited in the application claims	1
A	DE 100 61 421 A (HENKEL KGAA) 20 June 2002 (2002-06-20) claims	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/12621

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19932765	A	18-01-2001	DE 19932765 A1	18-01-2001
			AU 5536300 A	05-02-2001
			CA 2313875 A1	14-01-2001
			WO 0105929 A1	25-01-2001
DE 10062582	A	27-06-2002	DE 10062582 A1	27-06-2002
DE 19957737	A	07-06-2001	DE 19957737 A1	07-06-2001
			AU 1396501 A	12-06-2001
			WO 0140432 A1	07-06-2001
EP 0716144	A	12-06-1996	EP 0716144 A2	12-06-1996
			US 5916866 A	29-06-1999
DE 19822973	A	02-12-1999	DE 19822973 A1	02-12-1999
			CZ 20004393 A3	12-09-2001
			DE 29823506 U1	17-06-1999
			WO 9961574 A1	02-12-1999
			EP 1082406 A1	14-03-2001
			HU 0101872 A2	28-10-2001
			JP 2002516383 T	04-06-2002
			SK 17702000 A3	09-04-2001
DE 10061421	A	20-06-2002	DE 10061421 A1	20-06-2002
			EP 1213346 A2	12-06-2002

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C11D17/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C11D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 199 32 765 A (HENKEL KGAA) 18. Januar 2001 (2001-01-18) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ---	1-11
A	DE 100 62 582 A (HENKEL KGAA) 27. Juni 2002 (2002-06-27) Ansprüche ---	1-11
A	DE 199 57 737 A (HENKEL KGAA) 7. Juni 2001 (2001-06-07) Ansprüche 1-15 ---	1-11
A	EP 0 716 144 A (UNILEVER) 12. Juni 1996 (1996-06-12) Ansprüche ---	1
-/-		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie </div> </div>		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 10. Februar 2004		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 18/02/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Serbetsoglou, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 198 22 973 A (HENKEL KGAA) 2. Dezember 1999 (1999-12-02) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche -----	1
A	DE 100 61 421 A (HENKEL KGAA) 20. Juni 2002 (2002-06-20) Ansprüche -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12621

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19932765 A	18-01-2001	DE 19932765 A1	18-01-2001
		AU 5536300 A	05-02-2001
		CA 2313875 A1	14-01-2001
		WO 0105929 A1	25-01-2001
DE 10062582 A	27-06-2002	DE 10062582 A1	27-06-2002
DE 19957737 A	07-06-2001	DE 19957737 A1	07-06-2001
		AU 1396501 A	12-06-2001
		WO 0140432 A1	07-06-2001
EP 0716144 A	12-06-1996	EP 0716144 A2	12-06-1996
		US 5916866 A	29-06-1999
DE 19822973 A	02-12-1999	DE 19822973 A1	02-12-1999
		CZ 20004393 A3	12-09-2001
		DE 29823506 U1	17-06-1999
		WO 9961574 A1	02-12-1999
		EP 1082406 A1	14-03-2001
		HU 0101872 A2	28-10-2001
		JP 2002516383 T	04-06-2002
		SK 17702000 A3	09-04-2001
DE 10061421 A	20-06-2002	DE 10061421 A1	20-06-2002
		EP 1213346 A2	12-06-2002